

Erzeugung funktional gradiertter Latexfilme durch ortsabhängige Vernetzung und plasmainduzierte Metall-Nanopartikel-Synthese

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Heike Römermann

aus Osterode am Harz

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

18. Dezember 2018

Dekan

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzende der Promotionskommission

Prof. Dr. Ursula E. A. Fittschen

Betreuer

Prof. Dr. Diethelm Johannsmann

Gutachter

Priv.-Doz. Dr. Jörg Adams

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2015 bis Oktober 2018 im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Clausthal im Arbeitskreis von Prof. Dr. Diethelm Johannsmann angefertigt.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Prof. Diethelm Johannsmann für die Überlassung des interessanten Themas, die gute Betreuung, die zielführenden Diskussionen und die Möglichkeiten zur Weiterbildung auf Tagungen, in Summer Schools und Seminaren bedanken. Weiterhin danke ich Dr. Jörg Adams für anregende Diskussionen und die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei Prof. Wolfgang Viöl und Martin Bellmann vom Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik und der HAWK Göttingen möchte ich mich für die Bereitstellung der Disc-Jet Plasmaquelle, die Betreuung der Versuche und die Erläuterungen von Plasmaprozessen bedanken.

Prof. Frank Endres vom Institut für Elektrochemie danke ich für die Bereitstellung der DBE-Plasmaquelle und des UV-Vis Geräts.

Dr. Oliver Höfft und Dr. Arne Langhoff möchte ich für die hilfreichen Diskussionen, die Lösungen präparativer Probleme, die moralische Unterstützung und die abwechslungsreichen Gespräche meinen Dank aussprechen.

Karin Bode vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie möchte ich für die Aufnahme von unzähligen Infrarot- und Raman-Spektren, das großartige Interesse und Engagement bei der Messpraxis sowie für ihren unermüdlichen Einsatz danken.

Dr. René Gustus vom Clausthaler Zentrum für Materialtechnik danke ich für die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop.

Für die Hilfe bei der Umsetzung von Versuchsaufbauten, Probenpräparationen, administrativen Aufgaben und für viele angenehme Gespräche möchte ich mich herzlich bei Astrid Peschel, Judith Petri, Michael Tölle, Andrea Kornhardt und Andreas Böttcher bedanken.

Für wichtige Beiträge zu meiner Forschung durch Bachelor- und Masterarbeiten sowie Forschungspraktika möchte ich Karolin Bomhardt, Sebastian Hochstädt, Alexander Müller, Anne Pankow und Yu Xue danken.

Dr. Katja Pohl danke ich für die Einarbeitung in das Thema, hilfreiche Diskussionen und viele gute Ratschläge auch über das Fachliche hinaus. Weiterhin danke ich Dr. Stefanie Telsemeyer-Schauer, Dr. Robert Scherf, Dr. Rebekka Drafz, Dr. Xiaolong Zhou, Frederick Meyer, Philipp Sievers und Hares Wahdat für viele effektive Diskussionen, die Unterstützung und die angenehme Arbeitsatmosphäre im Institut für Physikalische Chemie.

Außerdem danke ich meinen Studienkolleginnen und guten Freundinnen Lisa Fruhner, Sandra Olbrich, Anne Pankow, Rebecca Reinhardt, Maria Sonnenberg, Alena Wittkowski und Lisa Wurlitzer, die mich nicht nur immer wieder motiviert und unterstützt haben, sondern auch für eine aktive und abwechslungsreiche Freizeit gesorgt haben. Danke für die schöne Zeit.

Abschließend bedanke ich mich bei meinen lieben Eltern Sigrid und Wilfried Römermann, sowie meinen Geschwistern Annika Marg und André Römermann für die großartige Unterstützung und Ermutigung, ohne die vieles nicht möglich gewesen wäre. Meinem Lebensgefährten Jascha Kirchhoff danke ich dafür, dass er immer an meiner Seite steht. Danke, dass ihr immer an mich geglaubt habt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Lackchemie.....	3
2.1	Synthese von Polymerdispersionen.....	4
2.2	Filmbildung aus Polymerdispersionen	7
2.2.1	Phase I der Filmbildung: Verdunstung.....	9
2.2.2	Phase II der Filmbildung: Deformation	13
2.2.3	Phase III der Filmbildung: Interdiffusion.....	17
2.3	Additive	19
2.3.1	Vernetzungsmittel	19
2.3.2	Rheologiemodifizierer.....	21
2.3.3	Tenside	23
2.3.4	Metallische Nanopartikel	24
2.4	Strukturierung von Beschichtungen	27
3	Theorie der Messmethoden und der Plasmatechnologie	30
3.1	Einführung in die Plasmatechnologie	30
3.2	Infrarot- und Raman-Spektroskopie	32
3.3	UV-Vis-Spektroskopie	35
3.4	Bestimmung des pH-Werts	37
3.5	Dynamische Lichtstreuung.....	39
4	Teil I: Gradierung chemischer Eigenschaften.....	41
4.1	Probenpräparation	42
4.1.1	Synthese der Polymerdispersionen.....	42
4.1.2	Formulierung der Polymerdispersionen	44
4.1.3	Herstellung der Polymerfilme	45
4.2	Probencharakterisierung.....	46
4.2.1	Bestimmung der Partikelradien mit dynamischer Lichtstreuung	46

4.2.2	Bestimmung der pH-Werte von Polymerdispersionen.....	46
4.2.3	Anfertigung und Mikroskopaufnahmen von Querschnitten.....	46
4.2.4	Aufnahme und Auswertung der Infrarot- und Raman-Spektren	48
4.3	Vorversuche	51
4.3.1	Einflüsse auf die Partikelgrößen der Polymerdispersionen.....	51
4.3.2	Einflüsse auf den pH-Wert von Polymerdispersionen	54
4.3.3	Vorversuche zur Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion.....	59
4.3.4	Vorversuche für IR- und Raman-Spektroskopie	60
4.4	Ergebnisse und Diskussion.....	64
4.4.1	Sichtbare pH-Gradienten in trocknenden Polymerfilmen	64
4.4.1.1	pH-Gradienten in der horizontalen Ebene	64
4.4.1.2	pH-Gradienten in der vertikalen Ebene	72
4.4.2	Gradienten der Vernetzungsdichte	74
4.4.2.1	Einfluss von Glasktemperatur, Tafigelkonzentration und Klima.....	74
4.4.2.2	Einfluss des Probenalters und der Messmatrix.....	78
4.4.2.3	Einfluss der Klebebandbarriere	80
4.4.2.4	Einfluss der Acrylsäure	81
4.4.2.5	Einfluss der Partikelgröße	86
4.4.2.6	Vertikale Gradienten der Vernetzungsdichte	88
5	Teil B: (Selbst-)Schichtung von Nanokompositen.....	92
5.1	Experimenteller Aufbau	92
5.1.1	Experimente mit klassischer dielektrisch behinderter Entladung	93
5.1.2	Experimente mit Disc-Jet Plasma	94
5.1.3	Experimente mit ultravioletter und blauem Licht	95
5.2	Probenpräparation	96
5.2.1	Synthese der Polymerdispersionen.....	96
5.2.2	Formulierung der Polymerdispersionen	97
5.2.3	Nasschemische Synthese anorganischer Nanopartikel	98

5.3	Probencharakterisierung.....	100
5.3.1	UV-Vis-Spektroskopie	100
5.3.2	Rasterelektronenmikroskopie.....	100
5.4	Ergebnisse und Diskussion.....	101
5.4.1	Vorversuche	101
5.4.2	Goldnanopartikelsynthese durch Plasmabehandlung.....	107
5.4.3	Silbernanopartikelsynthese durch Plasmabehandlung	113
5.4.4	Photochemische Silbernanopartikelsynthese	116
6	Zusammenfassung.....	119
7	Ausblick.....	122
8	Literaturverzeichnis.....	123
9	Anhang	134
9.1	Übersicht der verwendeten Chemikalien	134
9.2	Übersicht der der verwendeten Konstanten und Variablen.....	138
9.3	Abkürzungsverzeichnis	140
9.4	Ergänzende Abbildungen	142
9.5	Liste der Veröffentlichungen und Präsentationen.....	147

1 Einleitung

Viele Güter, die uns im täglichen Leben begegnen, sind lackiert. Die Aufgaben eines Lacks sind nicht auf dekorative Zwecke, wie Farbe und Glanz, beschränkt. Die Hauptaufgabe einer Lackierung ist meist der Schutz einer Oberfläche bzw. eines aufwendig produzierten Fabrikats hoher Qualität.^[1] Außerdem können mit Hilfe eines Lacks die chemischen und physikalischen Oberflächeneigenschaften bewusst gestaltet werden.^[2] Einige Produkte erhalten erst durch ihre Lackierung eine spezifische Funktion, werden dadurch dauerhaft konserviert oder konkurrenzfähig.^[1,2] Wichtige Bereiche, in denen Lackierungen eingesetzt werden, sind der Maschinen-, Fahrzeug- und Anlagenbau, die Holzverarbeitung, der Hoch- und Tiefbau sowie die Elektroindustrie.^[1-3] Bei modernen Lacksystemen handelt es sich um Hochleistungsmaterialien, die die unterschiedlichsten Anforderungen erfüllen müssen.^[3] Eine wichtige Lackkategorie bilden wasserbasierte Polymerdispersionen, auch als Latex bekannt.^[4]

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit gezielten Eigenschaftsänderungen durch Konzentrationsgradienten in Polymerfilmen aus wässrigen Polymerdispersionen. Oft werden spezifische Lackeigenschaften nur direkt an der Lackoberfläche benötigt, oder unterscheiden sich von denen, die an der Lack-Substrat-Grenzfläche erforderlich sind.^[5] Zur Optimierung der Kratzfestigkeit eines Lacks wäre ein weicher, elastischer Lack mit einer harten Lackoberfläche wünschenswert.^[6] Dies würde nicht nur eine gute Haftung gewährleisten, sondern auch die Energiedissipation eines Schlags oder Kratzens verbessern. Gegenwärtig werden unterschiedliche Eigenschaften an der Oberfläche, im Bulk oder an der Lack-Substrat-Grenzfläche durch mehrere Lackschichten realisiert.^[5,7] Ein bekanntes Beispiel dafür ist der mindestens dreischichtige Lack in der Automobilindustrie.^[1] Erstrebenswert wäre eine durch die Trocknungsdynamik verursachte Gradierung einer Eigenschaft zur Oberfläche hin.^[8,9] Dies würde den Lackierungsprozess beschleunigen, die Kosten herabsetzen und Adhäsionsprobleme vermeiden.^[5,7] Die (spontane) Ordnung in zwei vertikale Schichten aus einer homogenen binären Partikelmischung wird als (Selbst-)Schichtung bzw. (Selbst-)Stratifikation, (engl.: (self-)stratification) bezeichnet.^[6,7]

Das Ziel im ersten Teil dieser Arbeit war die Herstellung und Untersuchung eines funktional gradierten Polymerfilms in Bezug auf die Vernetzungsdichte und damit der Härte. Es wurde vermutet, dass ein durch die Trocknung erzeugter pH- oder Vernetzungsmittelgradient die säurekatalysierte Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion beeinflussen kann, sodass eine ortsabhängige Vernetzungsdichte im Polymerfilm entsteht. Im vernetzten Produkt wird eine

1 Einleitung

Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung in Form eines Imins gebildet, deren horizontale Häufigkeitsverteilung sich durch Infrarot- und Raman-Spektroskopie analysieren lässt.^[10] Die konfokale Raman-Mikroskopie ermöglicht zusätzlich eine nicht invasive Untersuchung in vertikaler Ebene.

Eine ebenfalls an der Oberfläche gewünschte Eigenschaft von Lacken ist neben der Härte die Bioaktivität.^[5] Im Kampf gegen multiresistente Keime, gegen die Verbreitung von Krankheitserregern und Bakterien sowie gegen das ungewollte Anwachsen von Biomaterial an Schiffen (Biofouling) könnten bioaktive Lacke einen großen Beitrag leisten. Besonders Silber- und Kupfernanopartikeln wird eine außerordentliche biozide Wirkung zugeschrieben.^[11]

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollte eine Abscheidung von Metallnanopartikeln an der Oberfläche von trocknenden Polymerfilmen erzielt und untersucht werden. Die in Wasser bekannte Erzeugung von Nanopartikeln durch Reduktion der entsprechenden Metallionen sollte auf wasserbasierte Polymerdispersionen übertragen werden.^[12] Wünschenswert wäre, dass nach dem Auftragen einer Polymerdispersion Nanopartikel in-situ an der Oberfläche der trocknenden Polymerdispersion erzeugt werden können, um die Wirkung bioaktiver Materialien optimal zu nutzen und die Menge des bioaktiven Materials gering zu halten. Die Hypothese ist, dass eine durch äußere Einflüsse, wie Plasma oder UV-Strahlung, gesteuerte Reduktion der Metallionen eine Schichtung der Partikel begünstigt. Hilfreich sind dabei die Entwicklungen der letzten Jahre in der Plasmatechnologie, die die technischen Voraussetzungen herbeigeführt haben. Die plasmabehandelten Filme können durch die Plasmonenresonanz von Gold-, Silber- und Kupfernanopartikeln mit UV-Vis-Spektroskopie untersucht werden.^[11,13] Eine Schichtung ist durch die Farbintensität eines Querschnitts oder durch die Analyse der Partikelanzahl in Abhängigkeit der Entfernung zur Filmoberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie nachweisbar. Es soll untersucht werden, ob die Wahl der Plasmaquelle einen starken Einfluss auf das Ergebnis hat und ob eine (Selbst-)Schichtung der Nanopartikel mit passenden Plasmaparametern oder Lichtquellen möglich ist.

2 Grundlagen der Lackchemie

Lacke gehören zur Kategorie Beschichtungsstoffe und zeichnen sich nach DIN EN ISO 4618 durch bestimmte Glanzeigenschaften aus.^[14] Im Allgemeinen besteht ein Lacksystem aus den Komponenten Bindemittel, Löse-/Dispergiermittel, Pigmente, Füllstoffe und Additive.^[1,15] Nur der Einsatz des Bindemittels ist obligatorisch. Der Zusatz der anderen Komponenten hängt von Art und Einsatzgebiet des Lacks ab.^[16] Beispielsweise enthalten Pulverlacke kein Löse- oder Dispersionsmittel und Klarlacke keine farbigen Pigmente oder mattierende Füllstoffe.^[1,15,16]

Das Bindemittel ist definiert als nicht flüchtiger Anteil des Lacks ohne Pigmente und Füllstoffe.^[14] Seine Aufgabe ist die Filmbildung sowie die Einbettung der weiteren Lackkomponenten.^[15] Als Bindemittel werden organische Polymere wie Polyacrylate, Polyurethane oder Polyester eingesetzt.^[1] Durch die Wahl des (Co-)Polymers können unterschiedliche Grundeigenschaften des Lacks festgelegt werden.^[1,15]

Per Definition ist ein Lösemittel eine Flüssigkeit, die aus einer oder mehreren Komponenten besteht, das Bindemittel löst und sich unter Trocknungsbedingungen verflüchtigt.^[14] Auf Grund ihrer überwiegend hydrophoben Eigenschaften löst sich eine Vielzahl von Polymeren in geeigneten organischen Lösemitteln; nur eine Minderheit ist wasserlöslich.^[17] Weiterhin bilden auf wasserlöslichen Polymeren basierende Lacke nach dem Trocknen wasserlösliche Beschichtungen, die durch den Kontakt mit Wasser beschädigt oder entfernt werden können.^[16] Im Gegensatz zu Wasser sind organische Lösemittel in der Regel gesundheits- und/oder umweltschädlich, weshalb seit mehreren Jahrzehnten eine Reduktion ihres Einsatzes angestrebt und heute gesetzlich vorgeschrieben wird.^[1,17] Seit 2004 fordert die „Lösemittelhaltige Farben- und Lack-Verordnung“ die Reduzierung der Freisetzung von flüchtigen organischen Verbindungen (engl.: volatile organic compounds, VOCs) durch Farben und Lacke.^[18] Deshalb handelt es sich bei modernen Lacksystemen oft um wässrige Polymerdispersionen. Diese werden auch als (Polymer-)Latex bezeichnet.^[3] Sie enthalten kolloidal in Wasser verteilte Polymerpartikel mit einem Durchmesser von wenigen hundert Nanometern, die BROWN'SCHE Bewegung zeigen und nicht sedimentieren.^[4] Ihr Feststoffgehalt liegt gewöhnlich bei ca. 50 wt %.^[3] Zwar müssen sie den komplexen, in Kapitel 2.2 beschriebenen Filmbildungsprozess durchlaufen, bieten aber einige Vorteile.^[16,19] Zum einen sind Lackier- und Streichprozesse mit wässrigen Dispersionen deutlich geruchsärmer und stellen eine geringere Umweltbelastung als mit organischen Lösungsmitteln dar. Zum anderen steigt die Arbeitssicherheit durch ein geringeres Risiko der Entflammbarkeit sowie eine geringere Gesundheitsgefährdung. Ein

technischer Vorteil ist, dass hohe Polymerkonzentrationen und hohe Molekulargewichte ohne starke Viskositätserhöhung des Lacks realisierbar sind und auf eine Härtingsreaktion meist verzichtet werden kann.^[19]

Bei Additiven handelt es sich um Substanzen, die dem Lack in kleinen Mengen zugesetzt werden und die die Eigenschaften des Lacks verbessern oder verändern.^[14] Dazu gehören unter anderem Entschäumer, Dispergiermittel, Filmbildehilfsmittel oder Rheologiemodifizierer.^[11,15,17] In Kapitel 2.3 wird auf einige Additive näher eingegangen.

Farbgebende oder funktionell wirkende Pigmente und Füllstoffe sind in der flüssigen Phase des Beschichtungsstoffes unlöslich.^[14,15] Sie werden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher erläutert, da sie nicht Teil der Untersuchungen waren.^[14,15]

2.1 Synthese von Polymerdispersionen

Die Synthese von Polymerdispersionen erfolgt im industriellen Maßstab vorrangig durch Emulsionspolymerisation und wird im Folgenden nach ASUA und SCHORK *et al.* beschrieben.^[20,21] Bei der Emulsionspolymerisation ist das Monomer kaum in der kontinuierlichen Phase, meist Wasser, löslich. Die Reaktion findet in heterogener Phase statt.^[22] Durch intensives Rühren und Zugabe eines Tensids wird das Monomer in Form von Tropfen im Wasser emulgiert. Die Tensidkonzentration liegt oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (engl.: critical micelle concentration, CMC).^[20] Ein Teil der Tensidmoleküle emulgiert die 1 – 10 µm großen Monomertropfen, während der andere Teil als Mizellen vorliegt. Auf Grund der Größe der Monomertropfen wird dieser Prozess zur Unterscheidung von der Miniemulsionspolymerisation auch als Makroemulsionspolymerisation bezeichnet.^[21,23] Die Monomertropfen einer Makroemulsion sind nicht stabil und ihre Größenverteilung ist breit.^[24] Wird das Rühren gestoppt, trennen sich die organische Monomerphase und die wässrige Phase schnell. Die Polymerisation wird durch einen wasserlöslichen Initiator in der wässrigen Phase gestartet. Es bilden sich Oligomere, die ab einer kritischen Kettenlänge in die Mizellen eintreten. Dort wird die Polymerisation fortgesetzt. Monomermoleküle diffundieren aus den Monomertropfen durch die Wasserphase zu den wachsenden Ketten. Die Partikelgröße nach der Polymerisation beträgt ca. 50 – 500 nm und korreliert nicht mit der Größe der Monomertropfen, sondern mit der Transportkinetik.^[21,24,25]

Einen direkten Einfluss auf die Partikelgröße ermöglicht die in Abbildung 1 dargestellte Miniemulsionspolymerisation, die hier nach LANDFESTER *et al.* beschrieben wird.^[19,24] Sie unterscheidet sich nicht zwingend durch die mittlere Größe der resultierenden Partikel von der

Emulsionspolymerisation, sondern durch die Stabilität der Emulsion, die Art des Emulgierens und die Reaktionskinetik.^[25] Eine Miniemulsion kann für wenige Stunden bis hin zu mehreren Wochen stabil sein.^[20] Die Anwendung von großen Scherkräften durch eine Ultraschallbehandlung oder Hochdruckhomogenisierung führt zu kleinen, stabilen Monomertropfen mit enger Größenverteilung, in denen anschließend die Polymerisation stattfindet.^[4,21] Ein Transport des Monomers durch die Wasserphase entfällt. Die Größenverteilung der entstehenden Polymerpartikel entspricht der Größenverteilung der Monomertropfen vor der Polymerisation und ist reproduzierbar.^[24] Die Miniemulsionspolymerisation eignet sich zur Synthese polymerer Nanopartikel im Labormaßstab. Auf Grund des hohen Energieeintrags zur Erzeugung großer Scherkräfte und der mit wachsendem Volumen steigenden Wahrscheinlichkeit der unvollständigen Partikelbildung ist sie bisher jedoch großtechnisch kaum von Bedeutung.^[23]

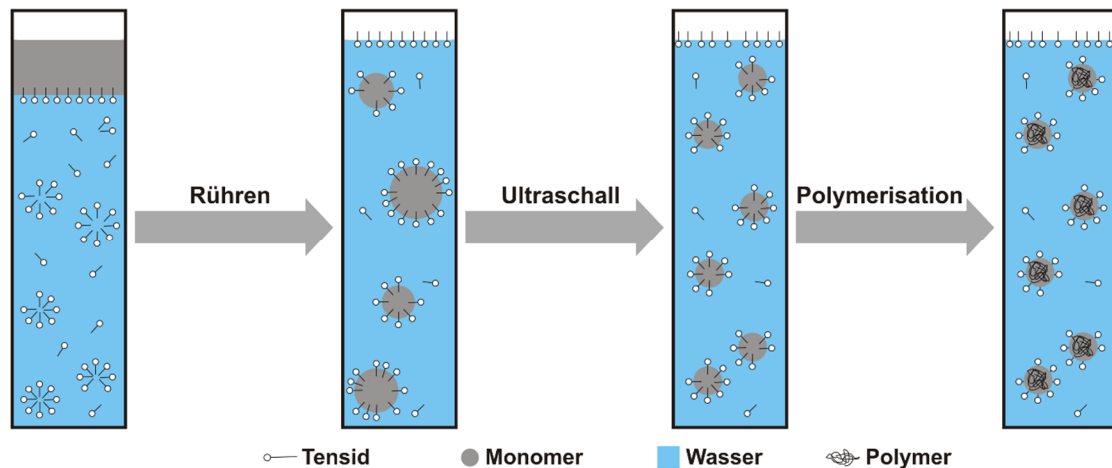


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Miniemulsionspolymerisation nach LANDFESTER *et al.* ^[19,24]

Die erhöhte Stabilität ergibt sich daraus, dass bei der Miniemulsionspolymerisation die Reaktionsmischung nicht nur aus Monomer, Wasser, Tensid und Initiator besteht, sondern zusätzlichen einen Costabilisator enthält.^[24] Um die Phasentrennung zu vermeiden, ist ein effektives Tensid-Costabilisator-System nötig, das die Emulsion sowohl gegen Koaleszenz als auch gegen OSTWALD-Reifung stabilisiert.^[21]

Die Koaleszenz, das Zusammenfließen von zwei Monomertropfen durch Kollision, wird durch geeignete Tenside vermieden.^[4,24] Das Tensid liegt, wie in Abbildung 1 dargestellt, zu Beginn der Miniemulsionspolymerisation in der wässrigen Phase vor.^[19,20] Im ersten Schritt wird durch Rühren die organische Phase in der wässrigen Phase emulgiert. Im zweiten Schritt werden die Durchmesser der Monomertropfen durch große Scherkräfte gesenkt und die Größenverteilung wird enger.^[19] Zur Erzeugung hoher Scherkräfte wird häufig Ultraschall verwendet.^[23] Die Größe der Monomertropfen beträgt 30 – 500 nm.^[24] Das Tensid befindet sich

auf Grund seiner amphiphilen Eigenschaften an der Oberfläche der Monomertropfen.^[21] Je nach Beschaffenheit des Tensids erfolgt die Stabilisierung gegen Koaleszenz elektrostatisch oder sterisch.^[24] Eine detaillierte Beschreibung folgt in Kapitel 2.3.3. Auf Grund der moderaten Tensidkonzentration gibt es keine freien Mizellen in der wässrigen Phase und die Oberflächenbelegung ist nicht vollständig.^[25]

Die Größe der Monomertropfen hängt von Monomergehalt, –dichte, –löslichkeit, Tensidmenge und der Dauer der Homogenisierung ab.^[24,25] Nach der Homogenisierung ist die Größenverteilung der kleinen Monomertropfen zwar eng, Differenzen in der Tropfengröße, die zu Differenzen der LAPLACE-Drücke der Monomertropfen führen, existieren jedoch weiterhin.^[4,21,24] Der LAPLACE-Druck P_L lässt sich durch die Grenzflächenspannung zwischen wässriger und organischer Phase γ und dem Tropfenradius R_{drop} mittels Gleichung 1 beschreiben.^[4]

$$P_L = \frac{2\gamma}{R_{\text{drop}}} \quad (1)^{[4]}$$

Der LAPLACE-Druck steigt mit sinkendem Tropfenradius, was zur Monomerdiffusion von kleineren zu größeren Monomertropfen durch die Wasserphase führt. Dieser als OSTWALD-Reifung bezeichnete Prozess läuft selbst bei geringer Wasserlöslichkeit des Monomers ab und resultiert in der Phasentrennung.^[4,24] Um die OSTWALD-Reifung zu unterdrücken wird der Costabilisator benötigt.^[21] Geeignet sind Moleküle mit geringer Molekularmasse, guter Löslichkeit im Monomer und geringer Löslichkeit (Löslichkeit unter 10^{-7} mL/mL) in Wasser.^[25] Häufig verwendet werden Hexadecan oder Cetylalkohol.^[20] Sie werden zu Beginn in der organischen Phase gelöst und können später nicht durch die wässrige Phase diffundieren.^[24] Wenn aus kleineren Monomertropfen Monomer heraus diffundiert, erhöht sich durch die gestiegene Konzentration des Costabilisators im kleineren Tropfen der osmotische Druck.^[25] Wie in Gleichung 2 beschrieben wird der osmotische Druck P_{Os} durch die universelle Gaskonstante R , die absolute Temperatur T , die Massenkonzentration des Costabilisators c (Masse m pro Volumen V , hier das Kugelvolumen des Tropfens) und dessen molare Masse M bestimmt.

$$P_{\text{Os}} = \frac{RTc}{M} = \frac{mRT}{VM} = \frac{3mRT}{4\pi r^3 M} \quad (2)^{[25]}$$

Der osmotische Druck wirkt dem LAPLACE-Druck entgegen.^[25] Es stellt sich ein Pseudo-Gleichgewicht, kein stabiles thermodynamisches Gleichgewicht, ein.^[24] Der Costabilisator verhindert die OSTWALD-Reifung nicht. Er verlangsamt den Prozess, sodass die OSTWALD-Reifung signifikant langsamer als die Polymerisationsgeschwindigkeit ist.^[20]

Der letzte Schritt in Abbildung 1 ist die Polymerisation, bei der die flüssigen Monomertropfen zu festen Polymerpartikeln reagieren. Für die Homo- oder Copolymerisationen können verschiedene Monomere wie Styrol, Methacrylate, Fluoroacrylate und Acrylamide eingesetzt werden.^[26] Meist wird radikalisch polymerisiert. Der Initiator kann sowohl hydrophil als auch lipophil sein.^[20,21] Ort der Polymerisation sind die Monomertropfen.^[24] Neben der freien radikalischen Polymerisation sind auch kontrolliert radikalische, anionische, kationische, enzymatische und ringöffnende Polymerisationen sowie Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen möglich.^[26] Die Miniemulsionspolymerisation ermöglicht auch komplexe Partikelarchitekturen wie Core-Shell Partikel oder Kapseln.^[26]

2.2 Filmbildung aus Polymerdispersionen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polymerfilme aus wässrigen Polymerdispersionen gebildet. Die Filmbildung aus Polymerdispersionen unterscheidet sich von der Filmbildung aus Polymerlösungen, die im Folgenden nach FELTON beschrieben wird.^[27] Nach dem Auftragen einer Polymerlösung auf eine Oberfläche steigt durch Verdunstung des Lösemittels die Konzentration der homogen verteilten Polymerketten, ihr Abstand zueinander sinkt, sie beginnen sich gegenseitig zu durchdringen. Durch die vollständige Verdunstung des Lösemittels bildet sich ein Polymerfilm aus verschlauften Polymerketten. Die Verdampfungsrate ist abhängig von der Temperatur, dem atmosphärischen Druck, der Luftbewegung und bei der Verwendung von Wasser als Lösemittel zusätzlich von der relativen Luftfeuchtigkeit.

Der Filmbildungsprozess aus wässrigen Polymerdispersionen ist wesentlich komplexer und läuft in mindestens drei Phasen ab. Er ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt und wird nach KEDDIE *et al.* erläutert.^[3] Bei Phase I handelt es sich, wie bei der Filmbildung aus Polymerlösungen, um die Verdunstung des Löse- bzw. des Dispergiermittels, des Wassers. Es bildet sich eine dichte Kugelpackung der Polymerpartikel, die in Phase II deformiert werden. Die interpartikulären Zwischenräume werden geschlossen, das in ihnen enthaltene Wasser verdunstet und es entsteht eine polyedrische Struktur. Im Idealfall ergeben sich rhomboedrische Dodekaeder, die an die Struktur von Bienenwaben erinnern. Erst durch die in Phase III stattfindende Diffusion der Polymerketten über die Partikelgrenzen hinaus und die Verschlaufung miteinander, verlieren die Polymerpartikel ihre Identität. Ein homogener mechanisch-stabiler Polymerfilm entsteht.^[3]

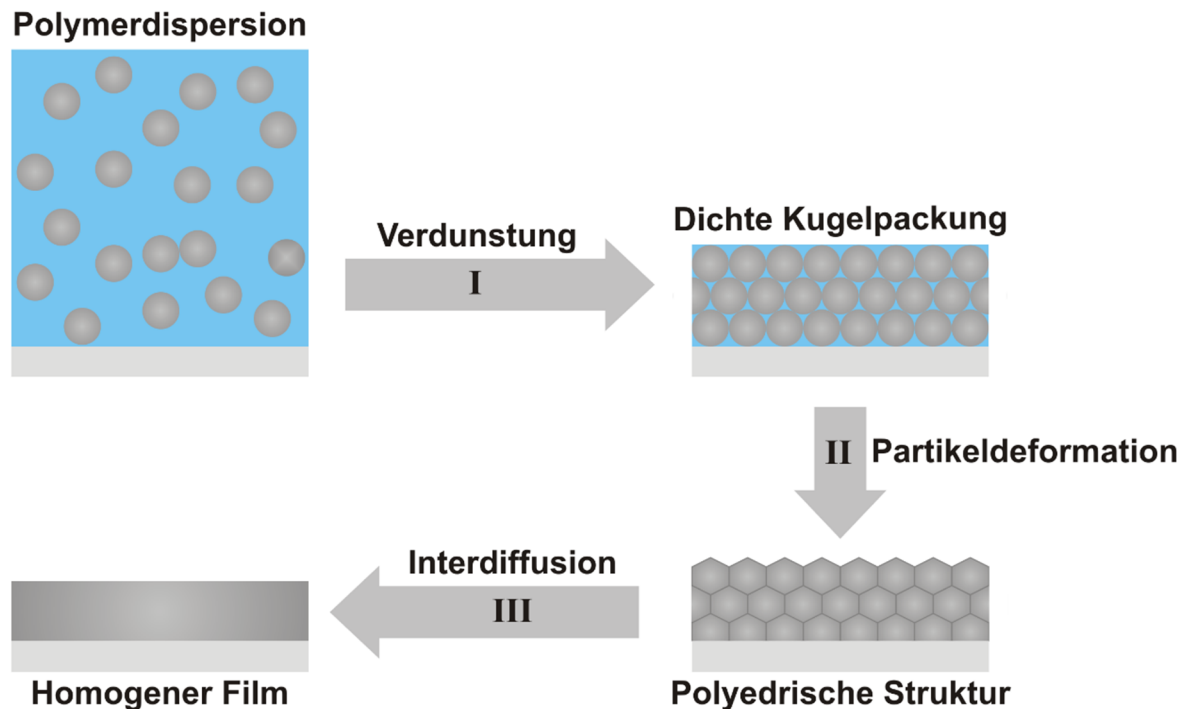


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Filmbildungsprozesses aus Polymerdispersionen nach KEDDIE *et al.*^[3]

Im Gegensatz zur Filmbildung aus Polymerlösungen bildet sich ein kontinuierlicher Polymerfilm aus Polymerdispersionen nur oberhalb einer Temperatur, die für das Zusammenfließen der Polymerpartikel, die Koaleszenz, notwendig ist. Diese Temperatur wird als Mindestfilmbildetemperatur (MFT) bezeichnet und ist von der Polymerzusammensetzung, dem Polymerpartikeldurchmesser sowie der Art und Konzentration der Additive abhängig.^[17] Erst wenn diese Temperatur erreicht ist, wird eine weitreichende Bewegung der Polymerketten gewährleistet und ein transparenter, kontinuierlicher Film entsteht. Bei Temperaturen unterhalb der MFT bildet sich ein trüber, rissiger Film. Wird die MFT weit unterschritten, bleibt ein Pulver zurück, das nicht auf dem Substrat haftet.^[3,17,27]

In der Literatur wird seltener von vier Phasen der Filmbildung berichtet. Es wird eine weitere Phase zwischen Phase I und II beschrieben, in der der Partikelkontakt stattfindet.^[28] Diese Phase wird hier nicht separat betrachtet. Außerdem laufen die drei Phasen der Filmbildung nicht zwingend in der beschriebenen Reihenfolge nacheinander und getrennt ab. Sie können zeitlich parallel stattfinden oder sich überschneiden. Beispielsweise können Polymerpartikel bereits vor der Anordnung in eine dichte Packung deformieren oder Polymerketten können bereits vor der Deformation bei Partikelkontakt interdiffundieren. Des Weiteren laufen die Phasen der Filmbildung meist nicht an jedem Punkt eines trocknenden Films zeitgleich ab. Eine heterogene Filmbildung ist durch Trocknungsfronten, die den Film in der Regel von außen nach innen durchlaufen, erkennbar. Die heterogene Filmbildung findet nicht nur in horizontaler, sondern auch in vertikaler Ebene statt.^[3]

2.2.1 Phase I der Filmbildung: Verdunstung

Phase I der Filmbildung ist nach VANDERHOFF *et al.* durch die konstante Verdunstung des Wassers charakterisiert und wird anschließend nach MISCHKE zusammengefasst.^[15,29] Die Verdunstungsrate von Wasser aus Polymerdispersionen entspricht nur zu Beginn der Filmbildung und bei hoher Verdünnung der Dispersion der Verdunstungsrate von reinem Wasser. Bei höherer Partikelkonzentration beträgt sie 85 % der Verdunstungsrate von reinem Wasser. Die verminderte Verdunstungsrate lässt sich durch die Anwesenheit von einzelnen Partikeln an der Oberfläche erklären.^[3] Sie reduzieren die für die Verdunstung zur Verfügung stehende Oberfläche. Weder die chemische Komposition, noch die Größe der Partikel hat einen signifikanten Einfluss auf die Verdunstungsrate.^[30] Bei einem Partikelvolumenanteil von 52 % wird der Abstand der Partikel zueinander so gering, dass die abstoßenden Kräfte zwischen den Polymerpartikeln überwunden werden. Anziehende Kapillarkräfte bauen sich auf, die Polymerpartikel berühren sich und die Viskosität steigt. Eine dichte Kugelpackung entsteht. Der theoretisch maximale Partikelvolumenanteil für gleichgroße sphärische Partikel ist 74 %. Viele Systeme bilden bereits bei geringeren Partikelvolumenkonzentrationen durch Aggregation ein zusammenhängendes Netzwerk.^[31] Am Ende von Phase I sind, außer bei sehr kleinen Partikeln, die interpartikulären Zwischenräume noch so groß, dass Licht an den Grenzflächen gestreut wird.^[30] Der Film erscheint trüb. Phase I endet, wenn die Wasserverdunstung drastisch sinkt und Phase II, die Partikeldeformation, beginnt. Eine weitere Ursache der Abnahme der zuvor konstanten Verdunstungsrate kann heterogene vertikale Trocknung, Hautbildung, sein.^[3]

Die Prozesse, die zu vertikal heterogener Filmbildung führen werden im weiteren Verlauf nach KEDDIE *et al.* beschrieben.^[3] Zu Beginn des Filmbildungsprozesses wird eine homogene Polymerdispersion auf ein Substrat aufgetragen und das Wasser beginnt zu verdunsten. Die Filmdicke wird durch den Wasserverlust reduziert. Die Homogenität der Dispersion kann bei fortschreitender Trocknung und Reduzierung der Filmdicke nur unter einer Bedingung aufrechterhalten werden. Die Diffusionszeit der Polymerpartikel muss größer sein als die Zeit, in der die Filmdicke reduziert wird. Nur dann können sich oberflächennahe Polymerpartikel schnell genug von der Wasseroberfläche entfernen und sich im Bulk neu verteilen. Ist die Diffusion der Polymerpartikel langsamer als die Reduktion der Filmdicke, werden die Polymerpartikel an der Wasseroberfläche angereichert. Sie können nicht schnell genug in den Bulk diffundieren um sich dort neu zu verteilen, sondern sind an der Oberfläche gefangen und bewegen sich mit dieser in Richtung des Substrats. Es bildet sich eine Region dichtgepackter

Polymerpartikel an der Wasseroberfläche, die mit fortschreitender Trocknung größer wird. Dies wurde von MA *et al.* mit Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) schockgefrorener Dispersionen beobachtet und ist schematisch in Abbildung 3 dargestellt.^[3,32]

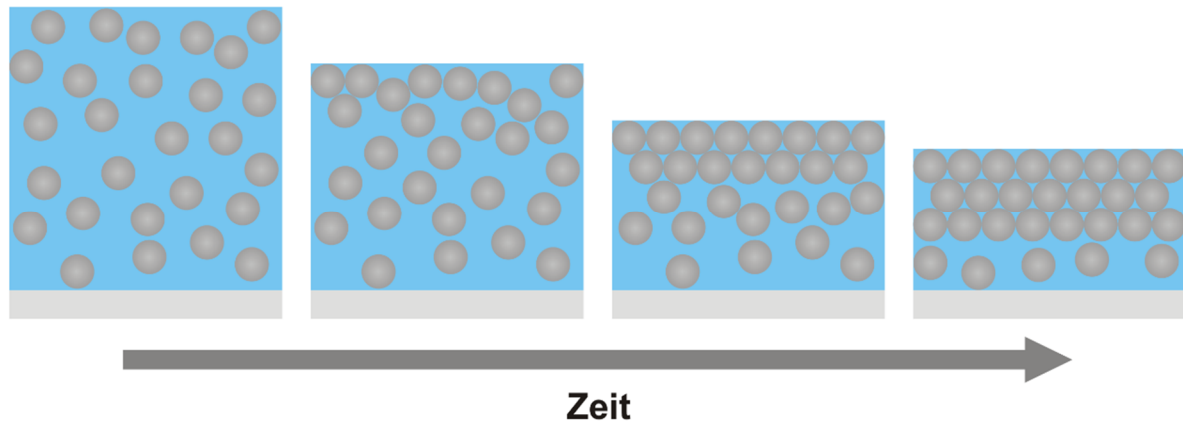


Abbildung 3: Schematische Darstellung von REM-Aufnahmen schockgefrorener, vertikal heterogen trocknender Polymerdispersionen nach MA *et al.*^[3,32]

Ein Maß für das Verhältnis der Diffusionszeit t_{diff} zur Verdampfungszeit t_{evap} ist die PÉCLET-Zahl Pe . Sie wird in Gleichung 3 durch die Anfangsfilmdicke der aufgetragenen Dispersion H_D , die Verdunstungsrate \dot{E} und den Diffusionskoeffizienten D_0 beschrieben. Der Diffusionskoeffizient ergibt sich aus der STOKES–EINSTEIN–Gleichung, Gleichung 11, mit der Lösemittelviskosität η , dem hydrodynamischen Partikelradius R_p , der BOLTZMANN–Konstanten k und der Temperatur T .^[3]

$$Pe = \frac{t_{\text{diff}}}{t_{\text{evap}}} = \frac{H_D^2 / D_0}{H_D / \dot{E}} = \frac{H_D \dot{E}}{D_0} = \frac{6\pi\eta R_p H_D \dot{E}}{kT} \quad (3)^{[3]}$$

Zusammengefasst ist die Verteilung der Partikel von mehreren Parametern abhängig. Sind die Verdunstungsrate, die Partikelgröße, die Filmdicke und die Viskosität gering, gilt für die Polymerdispersion unter den herrschenden Trocknungsbedingungen $Pe \ll 1$. Die Polymerdispersion wird homogen trocknen. Eine geringe Verdunstungsrate lässt sich mit Hilfe einer hohen Luftfeuchtigkeit erzielen.^[3,33]

Sind die Verdunstungsrate, die Partikelgröße, die Filmdicke und die Viskosität hoch, gilt für die Polymerdispersion unter den herrschenden Trocknungsbedingungen $Pe \gg 1$. Vertikal heterogene Trocknung ist zu erwarten. Eine hohe Verdunstungsrate lässt sich durch einen Luftstrom und eine hohe Lösemittelviskosität durch die Verwendung eines Verdickers realisieren.^[3,33]

Je nach den Eigenschaften der Polymerpartikel und den Trocknungsbedingungen ergeben sich die in Abbildung 4 zusammengefassten Phänomene der vertikalen Partikelverteilung während der Trocknung.^[3,34]

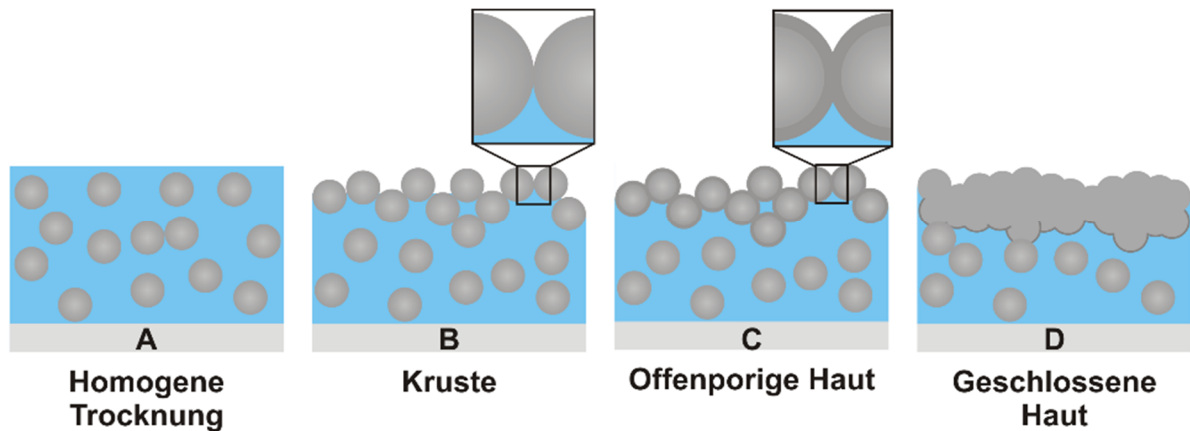


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Arten vertikaler Partikelverteilung während des Trocknungsprozesses von Polymerdispersionen nach KEDDIE *et al.* und KÖNIG *et al.*^[3,34]

Ist $Pe \ll 1$, trocknet die Dispersion, unabhängig von den Partikeleigenschaften, homogen. Die Verdunstungsrate des Wassers ist konstant (A). Ist $Pe \gg 1$, trocknet die Dispersion vertikal heterogen. Je nach Eigenschaft der Partikel lassen sich bei der vertikalen heterogenen Trocknung drei Fälle unterscheiden. Im ersten Fall deformieren die Partikel nicht und es bildet sich eine Kruste aus aggregierten Partikeln (B). Es findet kein nasses Sintern statt. Die Wasserverdunstung entspricht der homogenen Trocknung. Im zweiten Fall aggregieren die Polymerpartikel an der Wasseroberfläche, deformieren nicht, kommen aber in Kontakt. Die stabilisierende Hülle aus Tensiden wird durchbrochen, es bildet sich eine offenporige Haut (C). Im dritten Fall deformieren die Partikel durch nasses Sintern und bilden eine geschlossene Haut (D). Die Wasserverdunstung nimmt signifikant ab, da der Transport des verbleibenden Wassers diffusionsgehemmt abläuft. Hautbildung tritt bei großen Anfangsfilmdicken, die maßgeblich die PÉCLET-Zahl erhöhen und weichen Polymerpartikeln, die durch nasses Sintern deformieren, auf.^[3,34]

Neben der heterogenen Trocknung in der vertikalen Ebene, zeigt sich oft auch heterogene Trocknung in der horizontalen Ebene, die ebenfalls nach KEDDIE *et al.* erläutert wird.^[3] Sie ist unabhängig von der vertikal heterogenen Trocknung. Zu beobachten ist sie durch Trocknungsfronten, die sich lateral, meist von außen nach innen, durch den trocknenden Film bewegen. An den Trocknungsfronten ändert sich das Aussehen der aufgetragenen trüben Dispersion. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 5 zu sehen.^[3,35]

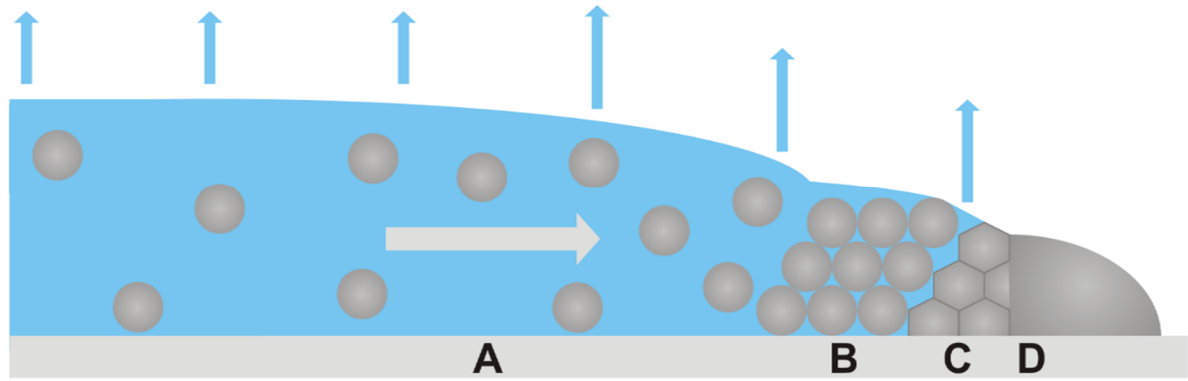


Abbildung 5: Schematische Darstellung der heterogenen horizontalen Trocknung nach ROUTH und RUSSEL.^[35]
Blaue Pfeile: Verdunstung, Grauer Pfeil: Wasser- und Partikelfluss.

In Region A im Zentrum des Films ist die Dispersion verdünnt und erscheint durch die Lichtstreuung an den dispergierten Polymerpartikeln trüb. In der sich näher am Rand befindenden Region B ist der Partikelvolumenanteil so hoch, dass die Ordnung der Partikel einer dichten Kugelpackung entspricht. Die Trübheit des Films kann eine, von der Größe der interpartikulären Zwischenräume abhängige, partielle Transparenz erhalten. Je kleiner die Zwischenräume sind, desto transparenter erscheint der Film. Diese Trocknungsfront wird als Partikelfront bezeichnet. In Region C, noch näher am Rand, sind die Partikel bereits getrocknet und gegebenenfalls deformiert. Der Film erscheint oberhalb seiner MFT transparent. Diese zweite Front wird als Trocknungsfront bezeichnet. Die Trocknungszeit am äußersten Rand in Region D kann bereits so lang sein, dass die Interdiffusion begonnen hat. Sie ist optisch nicht von Region C zu unterscheiden.^[3]

Die in Abbildung 5 dargestellte laterale Trocknung führt außerdem zu einem nach außen gerichteten Partikelfluss (hellgrauer Pfeil). Da die Abscheidung von dispergiertem Kaffee auf seinem ursprünglichen Tropfenumfang bei der Trocknung sehr gut zu beobachten ist, wird der Effekt auch Kaffeering-Effekt genannt und wird im weiteren Verlauf nach DEEGAN *et al.* und ROUTH zusammengefasst.^[36,37] Ein Kaffeering aus einer hochverdünnten Dispersion ist ein gewöhnliches Phänomen und entsteht, wenn der Kontaktwinkel von Flüssigkeit und Substrat ungleich Null, die Kontaktlinie des trocknenden Tropfens statisch und die Wasserverdampfung unabhängig von Grenzflächenspannung, Feststoffdiffusion, Elektrostatik sowie Gravitation ist. Der Mechanismus ist nur von der Zeit, nicht von Substrat, Lösemittel oder Partikelmaterial abhängig. Durch die Grenzflächenspannung des Wassers ist die Tropfenkontur kuppelartig. Der Wasserfilm ist am Rand dünner als im Zentrum und durch die Krümmung der Oberfläche ist die Verdunstungsrate am Rand erhöht. Wenn das Wasser verdampft, würde sich die Höhe des Films in jedem Punkt gleichzeitig ändern, die Wasserfront nach innen wandern und die

Wasseroberfläche verkleinern. Um die Oberfläche aufrecht zu erhalten, wird am Rand verdampfendes Wasser durch Wasser aus der Tropfenmitte ersetzt. Es entsteht ein Wasserfluss zum Rand. Das strömende Wasser transportiert die dispergierten Partikel, beispielsweise Kaffee. Höhere Feststoffgehalte führen zu dickeren Ringen, wobei sich auch Feststoff durch Sedimentation im Zentrum absetzen kann.^[36,37]

Der Kaffeering-Effekt ist ebenfalls bei trocknenden Polymerdispersionen zu beobachten und wird im weiteren Verlauf nach ROUTH beschrieben.^[37] Die statische Kontaktlinie von Wasser und Substrat ist dabei nicht die einzige Voraussetzung für den Partikelfluss zum Rand bzw. das Strömen von Wasser und kleinen wasserlöslichen Molekülen durch die interpartikulären Zwischenräume zum Rand hin. Eine weitere Ursache ist, dass die Trocknung durch die Tropfengeometrie am Rand beginnt. Wie in Abbildung 5 in Region B dargestellt, bildet sich ein Bereich dichtgepackter Partikel. Schreitet die Verdunstung in Region B fort, wird deren oberste Partikellage nicht mehr vollständig von Wasser bedeckt. Zwischen den Partikeln bilden sich konkave Menisken, wodurch ein Unterdruck, Kapillardruck, entsteht. Um diesem entgegenzuwirken, fließt Wasser aus dem Zentrum zum Rand und transportiert dabei Partikel. Die Region dichtgepackter Partikel wächst und trocknet von außen nach innen.^[37–39] Ob die Kontaktlinie statisch ist oder ob sich eine Trocknungsfront ausbildet, kann mit Hilfe des reduzierten Kapillardrucks P_{cap} in Gleichung 4 vorhergesagt werden.^[3]

$$P_{\text{cap}} = \frac{10\gamma H_D k_p}{\eta \dot{E} R_p L^2} \quad (4)^{[3]}$$

Der reduzierte Kapillardruck wird durch die Grenzflächenspannung von Wasser γ , die Anfangsfilmdicke der Dispersion H_D , die Durchlässigkeit der geordneten Partikel k_p , die Lösemittelviskosität η , die Verdunstungsrate \dot{E} , den Partikelradius R_p und die Kapillarlänge L beschrieben.^[3] Ist der reduzierte Kapillardruck erheblich größer als 1, ist die Kontaktlinie statisch. Ist er wesentlich geringer als 1, wird sich das Wasser zurückziehen und die Partikel trocknen.^[37] Heterogene horizontale Trocknung kann nach Gleichung 4 durch Erhöhung der Filmdicke oder Senkung der Verdunstungsrate und der Partikelgröße vermindert werden.^[3]

2.2.2 Phase II der Filmbildung: Deformation

Nach VANDERHOFF *et al.* tritt Phase II der Filmbildung mit beginnender Abnahme der Wasserverdunstungsrate ein und wird im Folgenden nach MISCHKE charakterisiert.^[15,29] Ursache der reduzierten Verdunstungsrate ist die einsetzende Deformation der Polymerpartikel und die daraus resultierende Verringerung der Oberfläche, die für die Verdunstung zur

Verfügung steht. Die interpartikulären Zwischenräume schließen sich und bilden Kapillaren, durch die das verbliebene Wasser herausgepresst wird. Der Film wird transparent. Im Idealfall entsteht am Ende von Phase II eine lückenlose Struktur aus rhomboedrischen Dodekaedern. Die Grenzfläche zu den benachbarten Partikeln und die Identität der Polymerpartikel bleiben erhalten.^[15]

Die Mechanismen, die zur Deformation der Polymerpartikel bei der Filmbildung aus Polymerdispersionen führen, werden anschließend nach KEDDIE *et al.* und ROUTH *et al.* veranschaulicht.^[3,40] Allgemein ist die Triebkraft der Deformation das Streben eines Systems zum energieärmsten Zustand. Da die Bildung einer Grenzfläche energetisch aufwendig ist, lässt sich die freie Energie eines Systems senken, indem die Grenzflächenenergie gesenkt wird. Die Gesamtgrenzflächenenergie sinkt durch die Verminderung der Größe der Gesamtgrenzfläche. Durch die Deformation verbinden sich mehrere kleine Grenzflächen zu einer großen Grenzfläche und die inneren Grenzflächen verschwinden. Es entsteht eine in Summe kleinere Oberfläche. Die Verminderung der Grenzfläche zur Herabsetzung der freien Energie der Oberfläche eines Materials wird als Sintern bezeichnet. Der Deformationsmechanismus ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt und es existieren unterschiedliche Theorien zum Ablauf der Deformation, die abhängig von den herrschenden Trocknungsbedingungen dem realen Ablauf nahe kommen können. Diese sind in Abbildung 6 zusammengefasst.^[3,40]

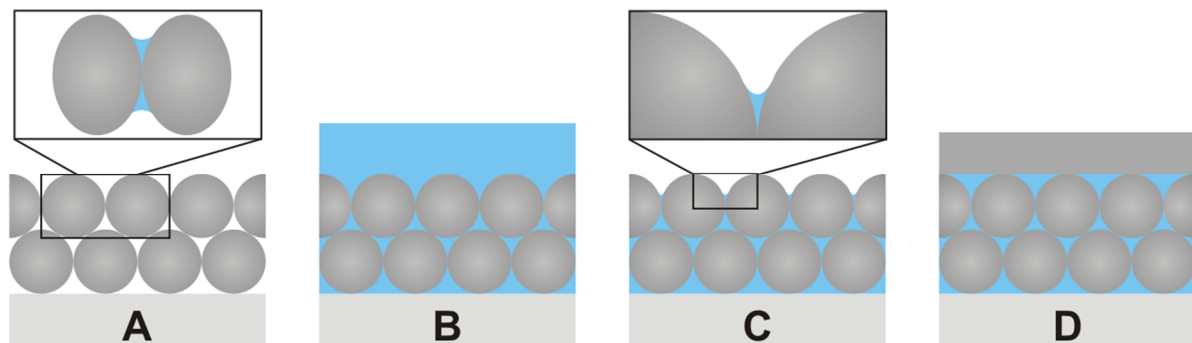


Abbildung 6: Mechanismen der Partikeldeformation. A: Trockenes/Feuchtes Sintern, B: Nasses Sintern, C: Kapillardeformation, D: SHEETZ Deformation nach KEDDIE *et al.*^[3]

Die Theorie zum trockenen Sintern (A) basiert auf der Annahme, dass die Triebkraft der Deformation die Minimierung der Grenzflächenspannung zwischen der Luft und den Polymerpartikeln ist. Eine vollständige Verdunstung des Wassers vor der Deformation wird vorausgesetzt. Zu beachten ist, dass zwischen den Partikeln adsorbiertes Wasser zurückbleibt. Dieses physikalisch am Partikelkontakt gebundene Wasser wird als Kapillarring bezeichnet. Die Voraussetzung bleibt trotzdem, dass die Wasserverdampfung wesentlich schneller abläuft

als die Partikeldeformation. Die Kapillarringtheorie wird dem trockenen bzw. feuchten Sintern zugeordnet.^[3,40]

Das nasse Sintern (B) setzt voraus, dass die Triebkraft der Deformation die Senkung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Polymerpartikeln ist. Die Polymerpartikel werden in der Wasserphase zusammengepresst und deformieren. Die Partikeldeformation ist schneller als die Wasserverdampfung.^[3,40]

Bei der Kapillardeformation (C) wird angenommen, dass die dichtgepackten Polymerpartikel nicht vollständig von Wasser bedeckt sind. Das Wasser bildet zwischen den Polymerpartikeln in der obersten Lage einen konkaven Meniskus aus. Der Krümmungsradius ist von der Benetzbarkeit und Größe der Partikel abhängig. Der Meniskus führt zu einem Unterdruck in der Wasserphase. Dieser wird als Kapillardruck bezeichnet. Er ist von der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft abhängig und für die Kompression der Polymerpartikel verantwortlich. Zur Senkung des Kapillardrucks wird Wasser zur Oberfläche gedrückt. Wasserverdampfung und Partikeldeformation konkurrieren miteinander.^[3,40]

Die SHEETZ-Deformation (D) basiert auf einer Hautbildung durch vertikal heterogene Trocknung. Die Haut schließt das zurückgebliebene Wasser in den interpartikulären Zwischenräumen ein. Die Verdunstungsrate sinkt, da das Wasser den Film durch Diffusion verlassen muss und es baut sich ein osmotischer Druck auf, der die Polymerpartikel in der Wasserphase deformiert.^[3,40]

Eine Kombination aus Kapillardeformation (C) und trockenem Sintern (A) beschreibt die Theorie, der sich zurückziehenden Wasserfront. Es wird angenommen, dass die Deformation durch den ansteigenden Kapillardruck ausgelöst wird. Sie ist aber nicht beendet, wenn der Kapillardruck seinen Maximalwert erreicht. Durch das fortschreitende Sinken des Wasserspiegels werden trockene, nicht vollständig deformierte, Partikel zurückgelassen, deren Deformationsprozess durch trockenes Sintern abgeschlossen wird.^[3,40]

Für alle fünf Deformationsmechanismen gibt es experimentelle Beweise. Nach einem von ROUTH und RUSSEL entwickelten und systematisch von CARTER *et al.* überprüften Modell kann eine Polymerdispersion nach jedem der fünf Prozesse, abhängig von seinen Material- und Trocknungseigenschaften, deformieren.^[40,41] Die horizontal heterogene Trocknung hat dabei keinen Effekt auf die Art der Deformation. Trocknungsfronten beeinflussen eher die Zeit am Rand eines Films, in der sich eine benachbarte oder nachträglich aufgetragene Dispersionsschicht homogen mit der ersten verbinden kann.^[3,40]

Der Deformationsmechanismus einer Polymerdispersion hängt nach ROUTH und RUSSEL neben der zuvor in Gleichung 3 beschriebenen PÉCLET-Zahl, die die Trocknungsbedingungen beschreibt, von einer weiteren Kennzahl $\bar{\lambda}$ ab. Diese beschreibt das Verhältnis der Verdichtungszeit eines trocknenden Films zur Verdunstungszeit. Dabei beschreibt \dot{E} die Verdunstungsrate, R_p den Polymerpartikelradius, μ_0 die Viskosität des Polymers, γ die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Luft und H_D die Anfangsfilmstärke der Dispersion.^[3,40]

$$\bar{\lambda} = \frac{R_p \mu_0 / \gamma}{H_D / \dot{E}} = \frac{\dot{E} R_p \mu_0}{\gamma H_D} \quad (5)^{[3]}$$

Zusammengefasst ergibt sich durch die Auftragung von $\bar{\lambda}$ gegen die PÉCLET-Zahl das in Abbildung 7 dargestellte Diagramm für den Deformationsmechanismus einer Polymerdispersion in Abhängigkeit von seinen Materialeigenschaften und den vorliegenden Trocknungsbedingungen.^[3,35,40]

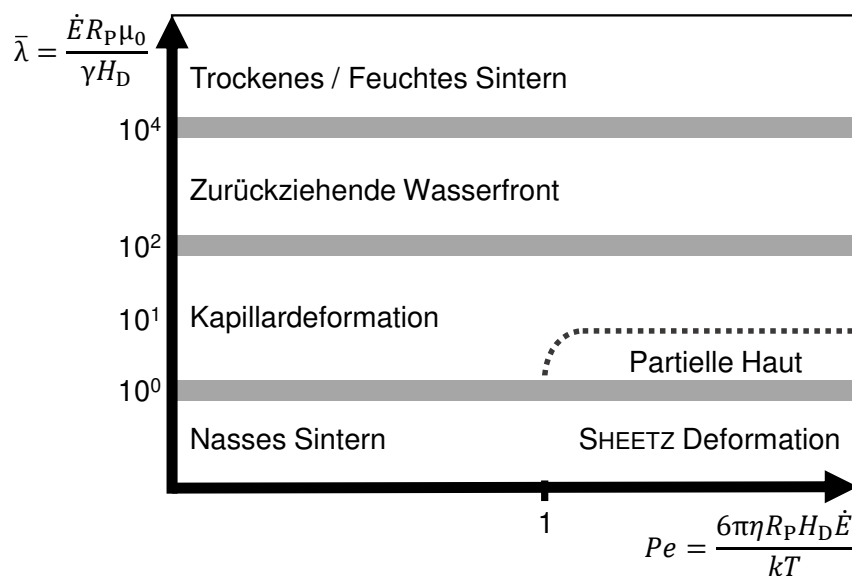


Abbildung 7: RUSSEL-ROUTH Model für Deformationsmechanismen trocknender Polymerdispersionen in Abhängigkeit von den dimensionslosen Kennzahlen Pe und $\bar{\lambda}$.^[3,40]

Nach Abbildung 7 neigen große, harte Polymerpartikel eher zu trockenem Sintern und kleine, weiche Polymerpartikel zu nassem Sintern. Den größten Einfluss auf den Deformationsmechanismus besitzt jedoch die Temperatur, da sie maßgeblich die Verdunstungsrate beeinflusst. Je höher die Temperatur ist, desto größer ist die Verdunstungsrate und desto größer ist $\bar{\lambda}$.

2.2.3 Phase III der Filmbildung: Interdiffusion

In Phase III ist die Verdunstung des verbliebenen Wassers nach VANDERHOFF *et al.* sehr langsam und wird im Wesentlichen durch Diffusion bestimmt.^[29] Sie wird im Folgenden nach KEDDIE *et al.* und MISCHKE erläutert.^[3,15] Phase III zeichnet sich vor allem durch die Diffusion der Polymerketten über die Partikelgrenzen hinaus aus. Durch den Deformationsprozess befinden sich die Partikel in engem Kontakt. Der Abstand zueinander liegt auf der atomaren Längenskala und die Polymerketten erfahren VAN-DER-WAALS Anziehung. Die Polymerketten überwinden die Partikelhülle aus Tensiden oder Emulgatoren, sodass die Polymerpartikel zusammenfließen können. Der Prozess wird als Interdiffusion bezeichnet. Durch die Koaleszenz verlieren die Partikel ihre Identität. Das Verschwinden der Partikelgrenzen mit fortschreitender Interdiffusion wird in Abbildung 8 veranschaulicht und nach KEDDIE *et al.* beschrieben.^[3]

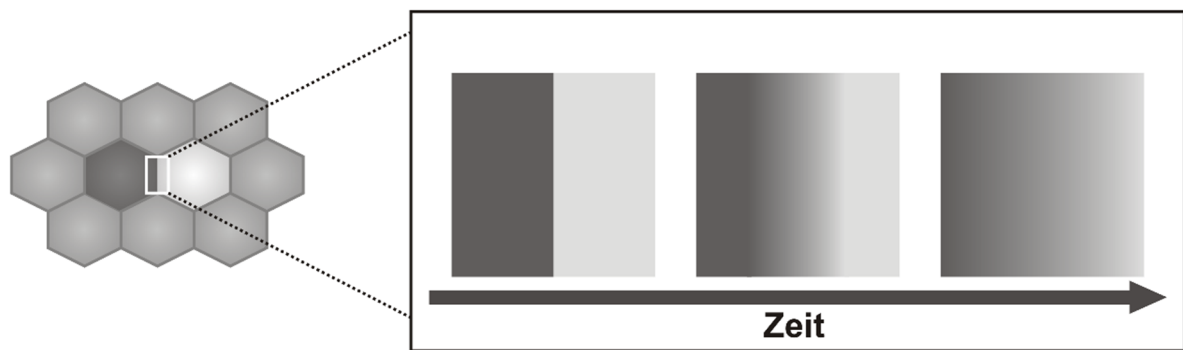


Abbildung 8: Zeitabhängiges Verschwinden der Partikelgrenzen durch Interdiffusion der Polymerketten über die Partikelgrenzen hinaus nach KEDDIE *et al.*^[3]

Ein mechanisch stabiler Film bildet sich, wenn die Diffusionslänge ungefähr dem Gyrationradius des Polymers entspricht. Erst eine Diffusionslänge dieser Größenordnung ermöglicht Verschlaufungen. Während die ersten beiden Phasen der Filmbildung relativ schnell ablaufen, zeigten Energietransfer- oder Neutronenstreuexperimente, dass die Zeitspanne der Interdiffusion nicht nur wenige Stunden, sondern Tage bis Wochen dauern kann.^[30] Die Interdiffusion wird neben der molaren Masse und der Struktur des Polymers von der Temperatur, dem Partikeldurchmesser, der Partikelstruktur sowie der Anwesenheit von harten anorganischen Partikeln oder Filmbildehilfsmitteln beeinflusst. Beispielsweise sind anorganische Partikel in der Lage, durch die Bildung einer Barriere die Interdiffusion zu hindern, während Filmbildehilfsmittel durch die Senkung der Glasübergangstemperatur (T_g) des Polymers die Interdiffusion beschleunigen.^[3]

Einen großen Einfluss auf die Interdiffusion hat die Struktur, besonders die Vernetzung der Polymerketten. Tragen die Polymerketten durch Verwendung geeigneter Copolymere reaktive Gruppen, können diese mit einem in der Wasserphase befindlichen Vernetzungsmittel reagieren. Für die Vernetzungsreaktion ergeben sich zwei Möglichkeiten. Diese sind in der folgenden Abbildung 9 zusammengefasst.^[3]

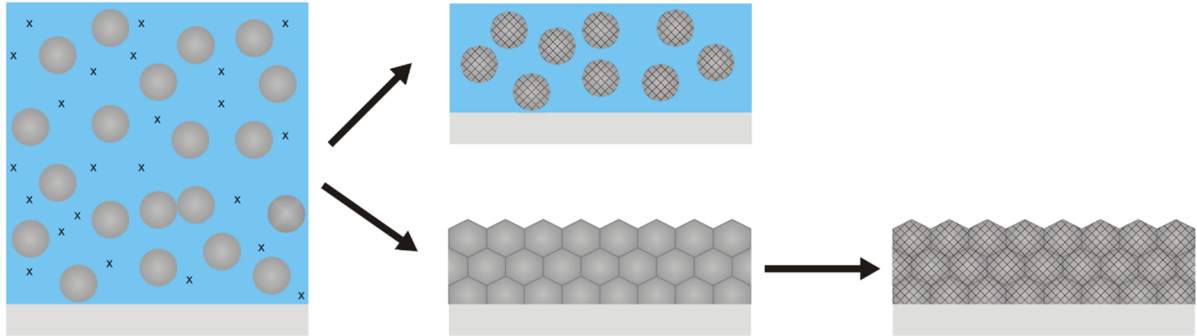


Abbildung 9: Vernetzungsreaktion zwischen funktionalisierten Polymerketten in Dispersionspartikeln mit einem in der Wasserphase löslichen Vernetzungsmittel vor (oben) oder nach (unten) der Interdiffusion nach KEDDIE *et al.*^[3]

Findet die Vernetzung, wie in Abbildung 9 unten dargestellt, nach der Interdiffusion statt, ist das Ergebnis ein vernetzter Film, der die Vorteile vernetzter Polymerketten auf den Polymerfilm überträgt. Dazu gehört unter anderem ein hoher Elastizitätsmodul, der die Haltbarkeit und Wasserfestigkeit einer Polymerbeschichtung verbessert. Wichtig ist, dass die Vernetzungsreaktion langsamer als die Interdiffusion ist, um eine ausreichende Verschlaufung der Polymerketten zu ermöglichen.^[42] Findet die Vernetzung, wie in Abbildung 9 oben zu sehen, vor der Interdiffusion statt, bilden sich vernetzte Gelpartikel. Die Interdiffusion ist stark gehemmt und die Ausbildung eines mechanisch stabilen Films nicht möglich. Die in einem Polymerpartikel vernetzten Polymerketten besitzen keine signifikante Diffusionslänge um Verschlaufungen mit Polymerketten benachbarter Partikel zu bilden. In realen Systemen mit Molekulargewichtsverteilung wäre nur ein geringer Anteil an Interdiffusion kurzer Polymerketten denkbar. Die Partikel bleiben als Pulver, ohne einen zusammenhängenden Film zu bilden, auf dem Substrat zurück. Freie Polymerketten aus nicht vernetzten Partikeln können in Gelpartikel interdiffundieren und dort Verschlaufungen bilden. Ihre Interdiffusion ist ungehemmt.^[3]

2.3 Additive

2.3.1 Vernetzungsmittel

Für Polymerdispersionen in Haushaltsanwendungen existiert ein Anwendungskonflikt, der im weiteren Verlauf nach KEDDIE *et al.* veranschaulicht wird.^[3] Eine Filmbildung bei Raumtemperatur ist gefordert, was eine Glasübergangstemperatur des Polymers unterhalb der Raumtemperatur voraussetzt. Die entstehende Beschichtung soll jedoch hart und kratzfest sein, was eine hohe Glasübergangstemperatur des Polymers erfordert. Dieser Anwendungskonflikt wird als Filmbildungsdilemma bezeichnet.^[43] Eine gängige Praxis, das Problem zu lösen, ist die Verwendung von Filmbildehilfsmitteln, die die Glasübergangstemperatur des Polymers während der Filmbildung senken und anschließend verdampfen. Die gesetzlich vorgeschriebene Reduktion von flüchtigen organischen Verbindungen schließt zukünftig auch Filmbildehilfsmittel mit ein.^[44] Eine Lösung des Dilemmas könnte das Mischen von Dispersionen mit harten und weichen Polymerpartikeln darstellen, was aber auch zur Phasentrennung führen könnte.^[40] Durch die Verwendung von synthetisch aufwendigeren Hybridpartikeln mit einem harten Kernpolymer und einer weichen Polymerhülle kann die Phasentrennung vermieden werden.^[3]

Eine Vernetzung der Polymerpartikel nach der Lösemittelverdampfung, zur Erhöhung der Härte, ist bei Lacken mit niedermolekularen Polymeren eine gängige Praxis. Durch eine Vernetzung der Polymerketten können die mechanische Festigkeit, die Härte und die Lösemittelresistenz des Polymerfilms verbessert werden.^[10,44] Sie konnte auch bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten wasserbasierten hochmolekularen Acrylatdispersionen Anwendung finden. Voraussetzung ist, dass die für die Vernetzung notwendigen reaktiven Gruppen in Wasser stabil sind.^[42] Außerdem spielt der Zeitpunkt der Vernetzung, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, eine wichtige Rolle. Eine zu frühe intensive Vernetzung hindert die Interdiffusion und vermeidet eine ausreichende Verschlaufung der Polymerketten benachbarter Partikel.^[3,42] Für die Vernetzung im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb die in Abbildung 10 vereinfacht dargestellte Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion gewählt.^[42]

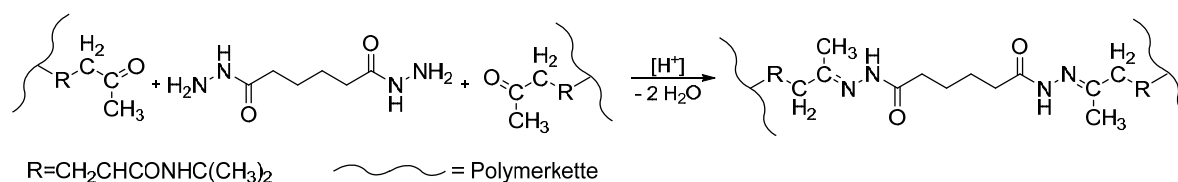


Abbildung 10: Vereinfachte Darstellung der Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion nach TAYLOR *et al.*^[42]

Im Folgenden wird die Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion nach KESSEL *et al.* erläutert.^[10] Eine Voraussetzung für diese Vernetzungsreaktion ist, wie in Abbildung 10 sichtbar, dass sich durch ein geeignetes Monomer Carbonylgruppen im Polymer befinden. Durch eine Reaktion der Carbonylgruppen zweier Polymerketten mit den Hydrazingruppen des sich in der wässrigen Phase befindenden Vernetzungsmittels entsteht eine Vernetzung durch Bildung von zwei Iminbindungen.^[10]

Bei dem funktionellen, eine freie Carbonylgruppe tragenden Monomer handelt es sich um Diacetonacrylamid (DAAM).^[10] Es weist eine hervorragende Stabilität in Wasser auf.^[42] Auf Grund seiner, im Gegensatz zu den anderen verwendeten Acrylatmonomeren, hohen hydrophilen Eigenschaft, befindet sich der Hauptanteil der DAAM Einheiten an der Polymerpartikelgrenzfläche.^[45] Das difunktionelle Hydrazin ist das mäßig wasserlösliche Adipinsäuredihydrazid (ADH).^[10]

Prinzipiell kann die Vernetzung, wie in Kapitel 2.2.3 mit Abbildung 9 beschrieben, sowohl intra- als auch interpartikular ablaufen.^[3] Die Auswirkungen der unterschiedlichen Vernetzungsarten werden im Folgenden nach KESSEL *et al.* verdeutlicht.^[10] Eine Intrapartikelvernetzung von zwei Polymerketten in einem Partikel führt zur Erhöhung der Steifigkeit und der Härte des Partikels. Gehemmte Interdiffusion führt aber zur Abnahme der Kohäsion. Interpartikelvernetzung von zwei Polymerketten in zwei benachbarten Molekülen verbessert die Kohäsion auch bei gehemmter Interdiffusion und in Abwesenheit von Verschlaufungen. Um einen hohen Anteil an interpartikulärer Vernetzung zu gewährleisten darf sie erst während der Filmbildung ablaufen. Dazu enthält die Polymerdispersion Ammoniak und ist alkalisch. Der Reaktionsmechanismus der Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion ist in Abbildung 11 dargestellt und zeigt, dass sie säurekatalysiert ist.^[10]

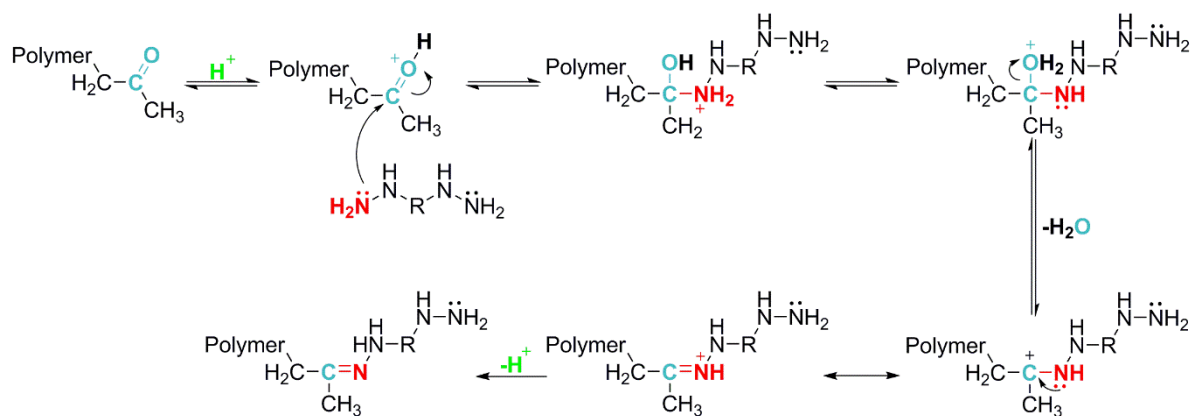


Abbildung 11: Reaktionsmechanismus der säurekatalysierten Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion nach KESSEL *et al.*^[10] Carbonylgruppe (blau), Hydrazingruppe (rot) und katalytisches Proton (grün).

Die Vernetzung würde säurekatalysiert bereits bei Raumtemperatur schnell und effizient ablaufen. Da der pH-Wert der Polymerdispersion durch den Ammoniak jedoch alkalisch ist, findet die Vernetzung nicht vor der Filmbildung statt. Erst während der Filmbildung verdunstet der Ammoniak zusammen mit dem Wasser, sodass der pH-Wert der Dispersion sinkt. Neutralität wird bei einem Feststoffgehalt von ca. 68 %, wenn sich die Polymerpartikel bereits in Kontakt befinden, erhalten. Außerdem zeigt Abbildung 11, dass es sich bei der Vernetzung um eine Kondensationsreaktion handelt. Es ist eine Gleichgewichtsreaktion, die erst bei geringen Wassergehalten effizient abläuft. Interdiffusion und Vernetzung können gleichzeitig stattfinden. Zusätzlich tritt das ADH ebenfalls erst nach Erreichen der dichten Kugelpackung in die Partikel ein und muss zu den funktionellen Gruppen diffundieren. Die Bildung der Iminbindung kann mittels Infrarot- (IR-)Spektroskopie durch die Entstehung einer neuen Bande bei 1670 cm^{-1} nachgewiesen werden.^[10]

2.3.2 Rheologiemodifizierer

Beim Auftragen von Farben und Lacken spielt das rheologische Verhalten eine wichtige Rolle, die im weiteren Verlauf nach KEDDIE *et al.* und DISTLER erläutert wird.^[3,46] Je nach Beschichtungsprozess sind die Anforderungen unterschiedlich aber grundsätzlich sehr hoch. Um eine gleichmäßige Verteilung der Farbe zu gewährleisten, soll beim Streichprozess die Viskosität während des Verstreichens mit einer Bürste oder einem Pinsel, unter Einwirkung einer hohen Scherrate, gering sein. Um anschließend das Verlaufen der Farbe zu vermeiden, soll die Viskosität ohne Schereinwirkung dagegen sehr hoch sein. Ein in dieser Weise von der Scherrate abhängiges Verhalten wird in der Rheologie als scherverdünnend bezeichnet.^[3,46] Das rheologische Verhalten kann durch die Zugabe von Rheologiemodifizierern, auch als Verdicker bezeichnet, gesteuert werden.^[4] Scherverdünnendes Verhalten lässt sich durch den Einsatz von so genannten Assoziativverdickern realisieren.^[47] Außerdem verändert die Verwendung von Verdickern die Verteilung kleiner Moleküle und dadurch den pH-Wert in trocknenden Polymerdispersionen.^[48] Im Rahmen dieser Arbeit wurde TAFIGEL PUR60, ein Assoziativverdicker der Firma MÜNZING eingesetzt.^[47]

Bei Assoziativverdickern handelt es sich um wasserlösliche, relativ niedermolekulare Polymere, die sowohl hydrophile als auch hydrophobe Bereiche im Polymerrückgrat enthalten.^[47] In Abbildung 12 ist die allgemeine Strukturformel von hydrophob-modifizierten ethoxylierten Urethancopolymeren (HEUR), pseudoplastischen Polyurethan-Rheologiemodifizierern dargestellt.^[47,49]

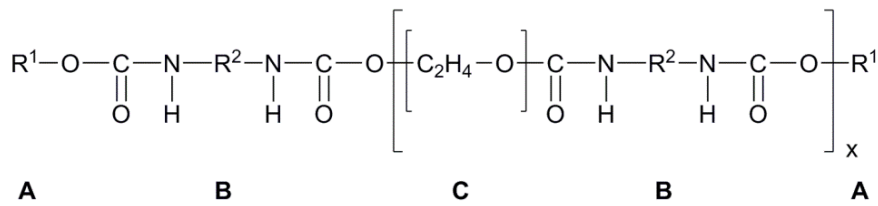


Abbildung 12: Allgemeine Strukturformel von Assoziativverdickern. A: Hydrophobe Endgruppen, B: Urethangruppen, C: Hydrophile Gruppen.^[49]

In den Bereichen A befinden sich hydrophobe Endgruppen, wie lange Alkylketten oder Aminkomponenten. Die Bereiche B kennzeichnen die Urethangruppen, die die Bereiche A und C verbinden und dazu in der Lage sein können, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Bei Bereich C handelt es sich um das Polymerrückgrat, das die Hydrophilie und die Ausbildung von Wasserstoffbrücken des Polymers gewährleistet.^[47,49] Diese Struktur des Rheologie-modifizierers ist die Ursache für die schlagartige Viskositätserrhöhung nach Unterbrechung der Scherung. Die Assoziativverdicker bilden mit den dispergierten Partikeln ein komplexes Netzwerk.^[4,46,47] Dieses ist in Abbildung 13 dargestellt.^[49]

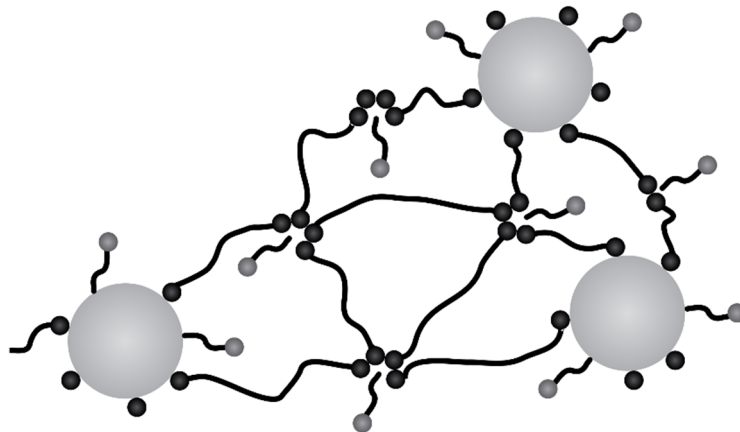


Abbildung 13: Viskositätserrhöhung durch den Aufbau eines Netzwerks. Schwarz: Rheologiemoifizierer, Hellgrau: Polymerdispersionspartikel, Dunkelgrau: Tensid.^[47,49]

Die hydrophoben Bereiche des Assoziativverdickers (schwarz) können einerseits an den hydrophoben Polymerpartikeln (hellgrau) adsorbieren. Andererseits können sie, ähnlich wie Tenside (dunkelgrau), Mizellen bilden und assoziieren.^[47] Die hydrophilen Bereiche des gelösten Polymers adsorbieren nicht an den hydrophoben Polymerpartikeln, sodass sich Brücken zwischen den Partikeln bilden.^[46] Die gelösten Polymerketten sind über die Mizellen und die Polymerpartikel in einem schwachen, reversiblen Netzwerk verbunden.^[47] Ein Verdickermolekül kann an einer oder mehreren Mizellen beteiligt sein. Durch diesen Effekt ist die Viskositätserrhöhung bedeutend höher, als durch die Lösung des Polymers allein und kann durch Scherung wieder gesenkt werden.^[4] Außerdem können Assoziativverdicker weitere Formulierungsbestandteile, wie Tenside, im Netzwerk stabilisieren und demobilisieren.^[47]

2.3.3 Tenside

Tenside bestehen aus einem hydrophilen Kopf und einem hydrophoben Schwanz. Auf Grund dieser amphiphilen Eigenschaft handelt es sich um oberflächenaktive Substanzen mit dem Potential zur Selbstorganisation.^[3] Je nach Beschaffenheit ihrer Kopfgruppe werden Tenside in drei Kategorien unterteilt. Es wird zwischen anionischen und kationischen, sowie nichtionischen Tensiden unterschieden.^[4] In Abbildung 14 ist für jede Kategorie ein Beispiel dargestellt. Bei ionischen Tensiden bilden die Alkylketten den hydrophoben Schwanz, die ionischen Gruppen den hydrophilen Kopf.^[4] Ein Beispiel für nichtionischen Tenside sind Alkylpolyethylenglykolether, bei denen lineare gesättigte Fettalkohole den hydrophoben Schwanz und Polyethylenglycolketten den hydrophilen Kopf bilden.^[50]

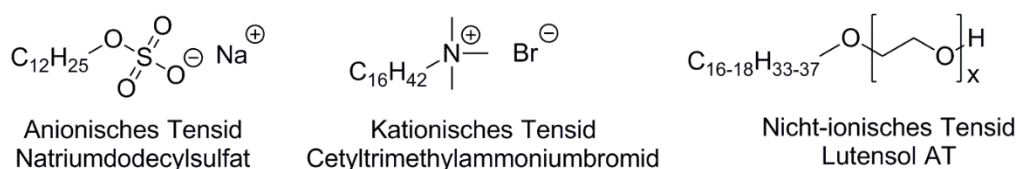


Abbildung 14: Klassifikation von Tensiden nach Ladung ihrer Kopfgruppe mit beispielhaften Vertretern.^[4,50]

Tenside sind, wie in Kapitel 2.1, beschrieben für die Synthese von Polymerdispersionen notwendig. Sie ermöglichen das Mischen von wässrigen und organischen Phasen und stabilisieren die Monomertropfen gegen Koaleszenz.^[24] Die Stabilisierung wird im Folgenden nach MÜLLER *et al.* erläutert.^[17] Bei ionischen Tensiden erfolgt die Stabilisierung über elektrostatische Wechselwirkungen. Das Tensid verleiht der Tropfenoberfläche eine Ladung und mit der Gegenionenwolke bildet sich eine elektrische Doppelschicht. Die Abstoßung gleichnamiger Ladungen verhindert die Koaleszenz, solange die COULOMB-Abstoßung weitreichender als die VAN-DER-WAALS-Anziehung ist. Nach der Synthese stabilisiert das adsorbierte Tensid die Polymerdispersion. Die Addition von Elektrolyten bei der Lackformulierung führt bei dieser Art der Stabilisierung zur Verminderung der COULOMB-Abstoßung durch Reduzierung der DEBYE-Länge und zur Flockulation in der Dispersion oder beim trocknenden Film. Bei nichtionischen Tensiden erfolgt die Stabilisierung der Emulsion sterisch. Nähern sich die hydrophilen Kettensegmente der Tenside, nimmt die Kettenbeweglichkeit ab und die Entropie wird gesenkt. Es handelt sich um entropische Abstoßung. Sterisch stabilisierte Polymerdispersionen sind weniger anfällig für Aggregation bei Elektrolytzugabe.^[17] Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum einen elektrostatisch stabilisierendes Natriumdodecylsulfat verwendet. Zum anderen wurde sterisch stabilisierendes Lutensol AT50 eingesetzt, wenn die Polymerdispersion mit Salz zur Nanopartikelsynthese formuliert wurde.

Bei der Trocknung von Polymerdispersionen verbleibt das Tensid im Film und kann zu unerwünschten Effekten, wie Verminderung von Glanz und Adhäsion, führen.^[51] Eine gleichmäßige, aber selten beobachtete, Verteilung des Tensids im Film wird angestrebt.^[3] Wie die in Kapitel 2.2.1 beschriebenen heterogenen Verteilungen der Polymerpartikel, können auch Tensidmoleküle unabhängig von der Polymerpartikelverteilung vertikale und horizontale Verteilungsheterogenitäten zeigen.^[3] Dies gilt auch für weitere, sich in der wässrigen Phase befindende Additive, wie Elektrolyte sowie für Oligomere. Analog zu Gleichung 3 lässt sich auch für Tensidmoleküle eine PÉCLET-Zahl berechnen, mit der ihre vertikale Verteilung während der Trocknung vorhergesagt werden kann.^[3] Außerdem führt eine inhomogene horizontale Verteilung von Tensidmolekülen zur inhomogenen Grenzflächenspannung des Wassers und zu horizontalen Druckgradienten.^[37] Diese verursachen einen Wasserfluss von Regionen mit geringer Grenzflächenspannung zu Regionen mit hoher Grenzflächenspannung. Ein auf Differenzen der Grenzflächenspannung basierender Wasserfluss wird als MARANGONI-Effekt bezeichnet und führt zu einer unebenen Oberfläche des trockenen Lacks („Orangenhaut“).^[51]

2.3.4 Metallische Nanopartikel

Allgemein bestehen Nanokomposite aus zwei oder mehr Materialien, deren Größenordnung sich auf der Nanometerskala befindet und werden im weiteren Verlauf nach KEDDIE *et al.* beschrieben.^[3] Nanokomposite lassen sich in zwei Klassen einteilen. Zum einen kann es sich um die Mischung von verschiedenen Partikelarten handeln. Es können beispielsweise Polymerpartikel aus unterschiedlichen Materialien, oder Polymerpartikel mit anorganischen Partikeln gemischt sein. Zum anderen können Nanokomposite als Hybridpartikel vorliegen. Dabei setzen sich die Partikel aus zwei unterschiedlichen Komponenten zusammen. Hybridpartikel können zum Beispiel durch Miniemulsionspolymerisation hergestellt werden, die im Rahmen dieser Arbeit aber nicht weiter besprochen werden.^[26] Der Vorteil von Nanokompositmaterialien besteht darin, dass beide Materialien im kolloidalen Zustand vorliegen. Das bedeutet, dass der Partikeldurchmesser beider Partikelarten größer als 1 nm und kleiner als 1 µm ist und sie damit größer als Moleküle und kleiner als Mikropartikel sind. Kolloide zeigen BROWN'sche Bewegung und keine Sedimentation^[4], was eine Kontrolle der Nanokompositstruktur sowohl auf der Nanometerskala in den Partikeln, als auch in der makroskopischen Ebene durch die Anordnung der Partikel im Filmbildungsprozess ermöglicht. Außerdem verhindert die Verwendung von kolloidalen Polymerpartikeln Probleme, wie eine hohe Viskosität, die beim Lösen oder Schmelzen von Polymermaterialien entstehen.

Voraussetzung ist, dass die anorganischen Partikel mit geeigneten wasserlöslichen Materialien gegen Aggregation stabilisiert sind, um eine Verminderung der Transparenz und der mechanischen Stabilität des Polymerfilms, sowie die Sedimentation in der Dispersion zu vermeiden.^[3]

Polymere eignen sich gut als Matrixmaterialien für anorganische Nanopartikel (NPs), da sie gut zu prozessieren, langzeitstabil und maßschneidbar sind, was eine große Auswahl an physikalischen Bulkigenschaften ermöglicht.^[52] Zusätzlich stellen Nanokomposite aus anorganischen Nanopartikeln und organischen Polymeren eine neue Materialklasse dar, die verbesserte Eigenschaften im Vergleich zu ihren Mikropartikelpendants aufweisen.^[53] Das Polymer verhindert die Aggregation und das Auswaschen von Nanopartikeln und ermöglicht eine gleichmäßige Oberflächenbeschichtung. Als Polymere eignen sich besonders Polymerdispersionen aus Acrylpolymeren, da sie eine gute Alterungsresistenz, Lichtstabilität, Adhäsion und Applikation gewährleisten.^[3]

Der Begriff Nanopartikel bezieht sich auf alle Partikel, die wenigstens in einer Dimension kleiner als 100 nm sind, da sich unterhalb dieser Größe das Oberflächen- zu Volumenverhältnis und damit einige Partikeleigenschaften erheblich ändern. Sie können sowohl durch Gasphasenabscheidung oder aus Lösungen aus dem atomaren Zustand aufgebaut (bottom up), als auch durch Mahlprozesse aus makroskopischen Materialien (top down) gewonnen werden.^[4] Die chemische Reduktion ist die häufigste Synthesemethode sowohl in Wasser als auch in organischen Lösemitteln.^[53] Größe, Morphologie, Stabilität und weitere Eigenschaften sind abhängig von Reduktionsmitteln und Stabilisatoren bei der Synthese.^[11] Bei der Synthese kolloidaler Nanopartikel ist es wichtig, dass oberflächenaktive Substanzen an den Partikeln adsorbiert werden, sie stabilisieren und vor weiterem Wachstum sowie vor Aggregation schützen.^[11] Aus der Fotografie ist die photochemische Bildung von Silbernanopartikeln aus nanoskalierten Silberhalogenidkristallen durch die Bestrahlung mit Licht bekannt.^[54] Die photochemische Silberreduktion durch Licht läuft nach dem in Abbildung 15 dargestellten Mechanismus ab und wird durch die Reduktion von Zinn beschleunigt.^[55,56]

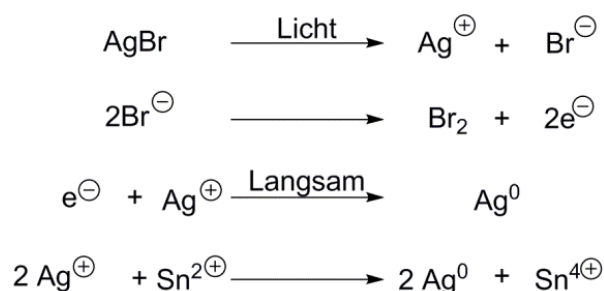


Abbildung 15: Photochemische, durch chemische Reduktion von Zinn beschleunigte, Silberreduktion.^[55,56]

Die Reaktion in Abbildung 15 kann durch Licht aktiviert werden, da die Bindung in Silberhalogeniden einen hohen kovalenten Bindungsanteil und Halbleitereigenschaften hat.^[57] Die Energiedifferenz zwischen dem unbesetzten Leitungsband und dem vollbesetzten Valenzband liegt in der Größenordnung der Wellenlänge von Ultraviolettem (UV) und sichtbarem (engl.: visible, vis) Licht.^[53,57] Um Licht anderer Wellenlängen zu nutzen, müssen Sensibilisatoren eingesetzt werden.^[57]

Auf Grund ihrer optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften sind Goldnanopartikel (AuNPs) und Silbernanopartikel (AgNPs) weit verbreitete Nanomaterialien und werden im Folgenden nach CAPEK charakterisiert.^[11] Sie zeichnen sich durch ihre chemische Stabilität, katalytische Eigenschaft sowie elektrische und thermische Leitfähigkeit aus. Die Eigenschaften dieser Nanopartikel können außerdem durch ihre Größe und Morphologie beeinflusst werden.^[58]

Des Weiteren zeigen AuNPs und AgNPs oberflächenverstärkte Raman-Streuung (engl.: surface-enhanced Raman scattering, SERS) und Plasmonenresonanz.^[11] Bei der Plasmonenresonanz regt die Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld des Lichts die freien Elektronen von Metallnanopartikeln (MeNPs) zu einer kollektiven, kohärenten Schwingung in Bezug auf den positiv geladenen Kern an.^[59] Dieser Prozess besitzt eine Resonanz bei einer bestimmten Frequenz des Lichts und wird als lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (engl.: localized surface plasmon resonance, LSPR) bezeichnet. Für Au- und AgNPs liegen die Frequenzen der Plasmonenresonanzen im Bereich des sichtbaren Lichts und sind abhängig von Größe und Morphologie der Partikel.^[59–61] Durch die Plasmonenresonanz entsteht auch die für AuNPs charakteristische rote und für AgNPs gelbe Farbe.^[11,53] Ihr Vorteil gegenüber organischen Farbstoffen ist, dass sie nicht bleichen und die Farbe durch Größe, Form und Komposition zugeschnitten werden kann.^[58,60]

AgNPs besitzen antimikrobielle Eigenschaften.^[11,53] Diese basieren auf der Freisetzung von Silberionen und werden anschließend nach RATHNAYAKE *et al.* erläutert.^[62] Silberionenfreisetzende Komponenten sind allgemein akzeptiert, um Bakterieninfektionen zu vermeiden, da nur wenige Mikroorganismen resistent gegen Silberionen sind.^[63] Silberionen wechselwirken einerseits mit Thiolgruppen in Proteinen, was zur Inaktivierung von Atmungsenzymen führt. Andererseits können aktive Sauerstoffspezies gebildet werden, die Proteine in den Mitochondrien, Lipide und DNA-Moleküle oxidieren, was zum Zusammenbruch der Zellmembranen und zur Verhinderung der DNA-Replikation führen kann, weshalb das therapeutische Fenster schmal ist.^[62]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden AuNPs und AgNPs in Polymerdispersionen eingebracht. AuNPs weisen robuste Synthesewege auf und sind ein gutes Referenzsystem. AgNPs können auf Grund ihrer antibakteriellen Wirkung Lackierungen eine neue Eigenschaft verleihen.

2.4 Strukturierung von Beschichtungen

Die Ansprüche an moderne Lackierungen sind sehr hoch.^[1] Oft sollen sie nicht nur einen optimalen Korrosionsschutz bieten, sondern auch ein hervorragendes optisches Erscheinungsbild durch brillante Farbe und Glanz besitzen.^[3,5] Nicht immer kann eine einzelne Lackschicht alle geforderten Eigenschaften erfüllen, was zur Erzeugung von Mehrschichtsystemen führt.^[5] Ein bekanntes Beispiel für eine mehrschichtige Lackierung ist der in Abbildung 16 dargestellte, aus mindestens drei Schichten bestehende, Autolack.^[6,64]

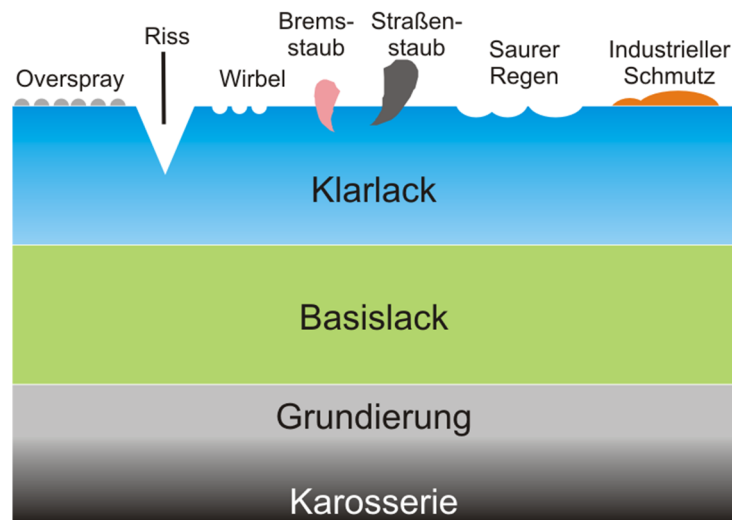


Abbildung 16: Die Automobillackierung als Beispiel für Multischichtlackierungen.^[64]

Die Grundierung (grau) soll das Auto zuverlässig vor Korrosion schützen und eine gute Adhäsion auf der Metalloberfläche gewährleisten. Der Basislack (grün) enthält die Farbpigmente und bestimmt die Farbe des Fabrikats.^[6] Der Klarlack (blau) verleiht dem Lack Glanz und soll Ablagerungen sowie Verschmutzungen durch eine geringe Klebrigkeit vermeiden.^[1,5,6] Außerdem soll er ein hohes Maß an Kratzfestigkeit aufweisen, um die Schutzfunktion des Lacks nicht durch mechanische Belastungen, wie Steinschlag oder Bürsten in der Waschanlage, zu vermindern.^[1]

Die Applikation mehrschichtiger Lacke birgt jedoch einige Probleme, die folgend nach ZAHEDI *et al.* zusammengefasst werden.^[7] Zum einen kann eine nicht ausreichende Adhäsion zwischen zwei Schichten zu Bruchstellen in der Lackierung führen. Zum anderen steigt die Fertigungszeit mit jeder Lackschicht und damit verbunden erhöhen sich die Prozesskosten. Selbstschichtende Filme aus Polymerdispersionen, die Partikel mit verschiedenen Funktionen

beinhalten, bilden nach dem Auftragen auf ein Substrat spontan zwei oder mehr vertikale Schichten. Dies würde nicht nur die Fertigungszeit verkürzen, sondern auch die Grenzfläche zwischen zwei Schichten eliminieren.^[7]

Einige Eigenschaften, wie eine antimikrobielle Wirkung, werden nur direkt an der Oberfläche benötigt, sodass eine Schichtbildung zu effizienterer Materialnutzung führen könnte.^[5] Außerdem entsteht durch die Schichtung oft ein Gradient der Eigenschaften, der eine positive Eigenschaft zusätzlich verstärken kann. Die Kratzfestigkeit durch eine harte, kratzfeste Schicht an der Oberfläche kann durch eine darunterliegende weichere, energiedissipierende Schicht verbessert werden.^[6]

Ein geordnetes Nanokompositmaterial aus Partikelmischungen kann in einem Dispersionsmedium durch horizontale oder vertikale Abscheidung entstehen.^[3] Dazu können die in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Phänomene genutzt werden, die zu vertikal oder horizontal heterogener Trocknung führen. Bilden die Filme ohne eine äußere Einwirkung bei der Trocknung spontan zwei vertikale Schichten, wird von Selbstschichtung oder Selbststratifikation (engl.: self-stratification) gesprochen.^[37] In Abbildung 17 ist zu sehen, dass aus einer homogenen Dispersion, die zwei unterschiedlich große Partikelarten beinhaltet, je nach den gewählten Trocknungsbedingungen sowohl ein homogener, als auch ein vertikal geschichteter Film entstehen kann. Bestehen die kleinen Partikel aus einem anderen Material als die großen Partikel, erhalten die Schichten unterschiedliche Eigenschaften.^[37]

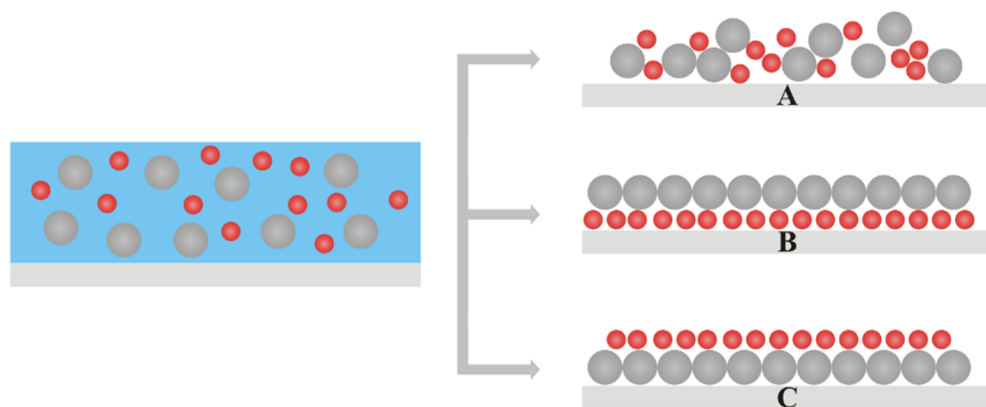


Abbildung 17: Trocknung einer homogenen Dispersion mit zwei verschieden großen Partikelspezies aus unterschiedlichen Materialien nach ROUTH.^[37] A: homogene Partikelverteilung, B und C: Selbstschichtung.

Die Selbstschichtung in Abbildung 17 basiert auf den unterschiedlichen Diffusivitäten der Partikelspezies, die durch den Größenunterschied hervorgerufen werden.^[37] Dies ist eine vielversprechende Methode, da kommerzielle Polymerdispersionen eine komplexe Formulierung besitzen. Sie enthalten Partikel unterschiedlicher Größen und Materialien sowie Tenside und wasserlösliche Polymere.^[33] Die Trocknungsdynamik kann durch die

Verdunstungsrate und den Trocknungswinkel die resultierende Struktur stark beeinflussen.^[3,33] Computersimulationen, beispielsweise von TRUEMAN *et al.*, HOWARD *et al.* oder MAKEPEACE *et al.*, sagen unterschiedliche Möglichkeiten der Schichtung eines binären Systems voraus.^[33,65,66] Die Anordnung der großen und kleinen Partikel ist nach dem Modell von ROUTH und ZIMMERMANN von deren PÉCLET-Zahlen abhängig.^[67] Ist die PÉCLET-Zahl für beide Partikelarten kleiner als 1, entsteht ein homogener Film (A).^[33,68] Ist die PÉCLET-Zahl für die großen Partikel größer als 1 und für die kleinen Partikel kleiner als 1, dann ordnen sich die großen Partikel an der Oberfläche an. Grund dafür ist, dass die großen Partikel nicht von der sinkenden Flüssigkeitsoberfläche wegdiffundieren können (B).^[33,65] Sind die PÉCLET-Zahlen für beide Partikelspezies größer als 1, kann eine inverse Verteilung mit den kleinen Partikeln an der Oberfläche beobachtet werden (C).^[33,66] Die Selbstschichtung durch Größenunterschiede ist nicht auf Mischungen von Polymeren beschränkt. Sie ist auch bei Mischungen von Polymerpartikeln mit anorganischen Partikeln möglich.^[69] Des Weiteren kann eine Selbstschichtung auch über unterschiedliche Partikelladungen erzielt werden, da geladene Partikel sich gegenseitig abstoßen und sich effektiver in Richtung des Substrats bewegen als neutrale Partikel. Die ungeladenen Partikel bilden am Ende die obere Schicht.^[6]

Neben der auf Unterschieden in der Diffusivität beruhenden selbständig auftretenden Schichtung, kann ein kolloidales Medium auch durch Impulse von außen strukturiert werden. Durch eine drastische Erhöhung der Verdunstungsrate mittels naher Infrarotstrahlung (NIR) sammeln sich beispielsweise nach UTGENANNT *et al.* AuNPs auf einer Polymerschicht.^[9]

Die horizontal heterogene Trocknung kann ebenfalls zur Erzeugung von Strukturen genutzt werden.^[37] Eine Möglichkeit der horizontalen Strukturierung bei uniformen Partikeln ist die Verdampfungslithografie (engl.: evaporative lithography) nach HARRIS *et al.*^[3,39] Durch geeignete Lochmasken über den trocknenden Dispersionen kann die Verdunstungsrate lokal gesteuert werden. Nur dort, wo die Maske Löcher aufweist, verdunstet Flüssigkeit und erzeugt dadurch einen horizontalen Flüssigkeitsfluss und damit auch einen Partikeltransport zu den Löchern. Nach der Filmbildung befinden sich dort Erhöhungen in der Filmstruktur.^[39]

Die Strukturierung in Polymerfilmen erfolgte in dieser Arbeit nicht durch die Ausnutzung unterschiedlicher PÉCLET-Zahlen verschieden großer Partikel, sondern durch die inhomogene Verteilung kleinerer Moleküle. Das Prinzip der PÉCLET-Zahl gilt auch für Moleküle, beispielsweise für Tenside oder Vernetzungsmittel (siehe Kapitel 2.3.3). Weiterhin wurden zur Schichtung von anorganischen und polymeren Partikeln die anorganischen NPs durch Plasma oder UV-Strahlung während der Trocknung in-situ synthetisiert.

3 Theorie der Messmethoden und der Plasmatechnologie

3.1 Einführung in die Plasmatechnologie

In der Literatur wird Plasma neben fest, flüssig und gasförmig oft als vierter Aggregatzustand der Materie beschrieben.^[70,71] In Abbildung 18 sind die Aggregatzustände der Materie und ihre Zustandsänderungen durch Energiezufuhr dargestellt.^[72]

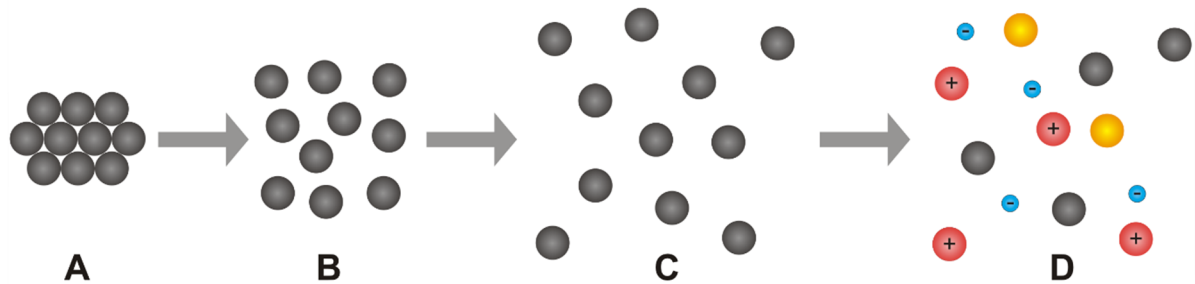


Abbildung 18: Aggregatzustände der Materie: A: fest, B: flüssig, C: gasförmig und D: Plasma mit Neutralgasteilchen (schwarz), Ionen (rot), Elektronen (blau) und Radikalen (gelb).^[71,72]

Ein Feststoff (A) schmilzt, wird flüssig (B) und durch Verdunsten gasförmig (C). Wird dem Gas eine ausreichende Energie zugeführt, wird es ionisiert und erreicht den Plasmazustand (D). Anschließend setzt sich das Gas neben Neutralgasteilchen im Grundzustand (schwarz) aus angeregten Neutralgasteilchen, Ionen (rot), Elektronen (blau) und Radikalen (gelb) zusammen.^[71,73] Abbildung 19 zeigt die Vielzahl der Reaktionen nach BAEVA *et al.*, die in einem reinen einatomigen Gas, Argon, im Plasmazustand ablaufen können. Die darin enthaltenen aktiven Spezies sind Elektronen und angeregtes, metastabiles sowie kationisches Argon.^[74]

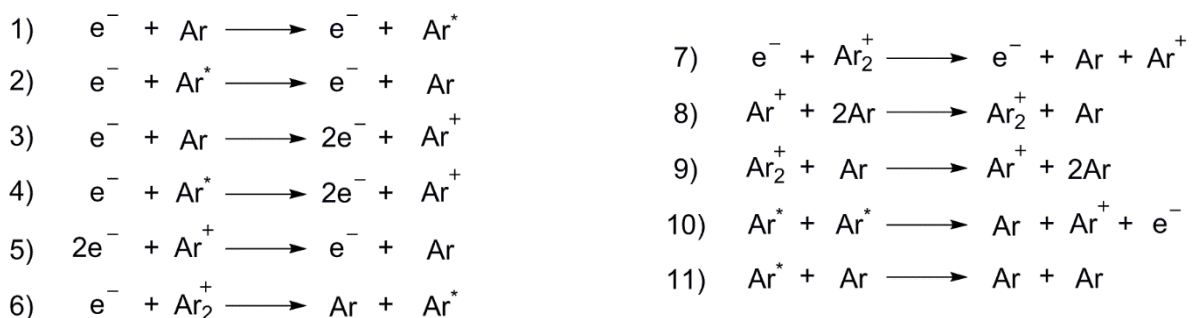


Abbildung 19: Reaktionen in einem Argonplasma nach BAEVA *et al.* mit Elektronen (e^-), Argonatomen im Grundzustand (Ar), im angeregten Zustand (Ar^*) sowie ionischen Zuständen (Ar^+ , Ar_2^+).^[74]

Die Eigenschaften eines Gases ändern sich bei hinreichend hoher Ionisation. Plasma ist nach außen neutral, enthält aber, wie in Abbildung 19 dargestellt, freie Ladungsträger, die das Gas elektrisch leitfähig machen und die zu einem kollektivem Verhalten führen.^[70,73]

Die Energie zur Erzeugung des Plasmazustands kann thermisch, durch elektrischen Strom oder elektromagnetische Strahlung zugefügt werden.^[73] Der größte Teil der angeregten Spezies besitzt eine kurze Lebenszeit und kehrt durch Emission eines Photons in den Grundzustand zurück. Die Photoemission ist die Ursache für das charakteristische Leuchten eines Plasmas.^[71] Plasmen treten in der Natur in Form von Flammen, Blitzen oder dem Polarlicht auf.^[75] Außerdem befinden sich 99 % der sichtbaren Materie des Universums im Plasmazustand.^[73]

Plasmen unterscheiden sich stark voneinander. Sie werden nach ihrer Elektronentemperatur und Elektronendichte klassifiziert. Eine weitere Unterteilung erfolgt in Bezug auf das lokale thermodynamische Gleichgewicht (engl.: *local thermodynamic equilibrium*, LTE), die im weiteren Verlauf nach TENDERO *et al.* beschrieben wird.^[73] Bei Plasmen im thermodynamischen Gleichgewicht (LTE-Plasmen, thermische oder heiße Plasmen) sind die Elektronentemperatur T_E und die Temperatur der schwereren Spezies T_H (Atome, Ionen oder Molekülionen) ähnlich. Sie liegen bei ca. 10 000 K. Inelastische Stöße von Elektronen und schwereren Teilchen erzeugen im Plasma reaktive Spezies, während elastische Stöße die Temperatur der schwereren Teilchen erhöhen. Die Kollisionsprozesse sind quasi-reversibel und die Diffusionszeit liegt in der Größenordnung der Zeit, die ein Teilchen braucht, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Bei Plasmen, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden (Nicht-LTE-Plasmen, Niedertemperatur, oder kalte Plasmen), ist T_E mit 10 000 – 100 000 K sehr viel höher als T_H mit 300 – 1 000 K. Die inelastischen Stöße produzieren die reaktiven Spezies. Die elastischen Stöße erhöhen die Temperatur der schwereren Spezies kaum.^[73]

Da der Druck einen erheblichen Einfluss auf die Differenz von T_E und T_H besitzt, wird ebenfalls zwischen Niederdruck-, Atmosphärendruck- und Hochdruckplasmen unterschieden. Je höher der Druck, desto kleiner ist die Temperaturdifferenz.^[73] Der Vorteil von Atmosphärendruckplasmen liegt darin, dass sie nicht in einem abgeschlossenen Reaktionsgefäß eingesetzt werden müssen.

Viele Niedertemperatur-Plasmen bei Atmosphärendruck beruhen auf dielektrisch behinderter Entladung (DBE) und werden im Anschluss nach TENDERO *et al.* und HIRSCHBERG *et al.* erläutert.^[73,76] Beim DBE-Plasma handelt es sich um ein Nicht-LTE-Plasma, das durch eine sinusförmige oder gepulste Energiequelle zwischen zwei parallelen Elektroden gezündet wird. Wenigstens eine Elektrode ist mit einem nichtleitenden Dielektrikum, der Barriere, beschichtet. Das Dielektrikum begrenzt den Entladungsstrom und verhindert den Übergang zur Bogenentladung und damit zu einem LTE-Plasma. Außerdem sorgt es für eine zufällige

Verteilung der Entladungen und stellt damit die Homogenität sicher. Abhängig vom Arbeitsgas, der Spannung und der Anregungsfrequenz entsteht eine Filament- oder eine homogene Glimmentladung.^[73,76] Charakteristisch für die Filamententladung sind kurzlebige Mikroentladungen, die in der Regel statistisch über Ort und Zeit verteilt sind. Im Gegensatz zur homogenen Glimmentladung können sie nicht gezielt kontrolliert werden.^[77]

Weitere gängige Niedertemperatur-Plasmen bei Atmosphärendruck sind so genannte Plasma-Jets bzw. Plasma-Fackeln. Das Plasma wird, wie beim DBE-Plasma, zwischen zwei Elektroden erzeugt, aber dann mit Hilfe eines Gasstroms aus dem Elektrodenraum ausgetragen, was den Arbeitsabstand zur Elektrode vergrößert.^[75]

Technische Plasmen haben viele Anwendungsmöglichkeiten. Sie begegnen uns im Alltag in Leuchtmitteln^[70,73] und Plasmabildschirmen.^[75] Sie finden aber auch Anwendung in der Oberflächenbeschichtung, –aktivierung^[78] oder –reinigung.^[79] Niedertemperatur-Plasmen bei Atmosphärendruck ermöglichen auch die Plasmabehandlung von temperaturempfindlichen Materialien, wie Polymeren oder biologischen Geweben. Dies führte zum Einzug der Plasmaanwendung in die Kunststofftechnik und in den medizinischen Bereich.^[75,77,80] Des Weiteren können Plasmen zur Erzeugung kolloidaler MeNPs in Flüssigkeiten, wie Wasser^[12] oder ionischen Flüssigkeiten, eingesetzt werden.^[81] Bei der Behandlung von Metallen können Plasmen sowohl reduzierende als auch oxidierende Eigenschaften aufweisen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei auf dielektrisch behinderter Entladung basierende Plasmen verwendet, um durch Reduktion von Metallionen Nanopartikel während der Trocknung von Polymerdispersionen zu erzeugen. Dabei wurde sowohl ein klassisches DBE-Plasma als auch eine Plasmafackel eingesetzt.

3.2 Infrarot- und Raman-Spektroskopie

In diesem Kapitel werden die Infrarot(IR)– und die Raman-Spektroskopie nach GÜNZLER *et al.* und HESSE *et al.* beschrieben.^[82,83] Die Absorption infraroten (IR, $\lambda = 750 \text{ nm} - 1\,000 \text{ }\mu\text{m}$) Lichts regt Molekülschwingungen und –rotationen in der Materie an. Diese können direkt als Absorption im IR-Spektrum oder indirekt als Streustrahlung im Raman-Spektrum charakterisiert werden. Für die IR– und die Raman-Spektroskopie gelten deshalb unterschiedliche Auswahlregeln. Bei der IR-Spektroskopie muss das Lichtquant nicht nur die passende Energie aufweisen, um eine Schwingung anzuregen, sondern auch eine Änderung des Dipolmoments während einer Schwingung hervorrufen, um absorbiert zu werden. Bei der Raman-Spektroskopie muss sich die Deformierbarkeit der Elektronenhülle, die

Polarisierbarkeit des Moleküls, ändern. Starke, charakteristische IR-Banden von polaren Gruppen, wie der Carbonylgruppe (C=O) oder Wasser, sind im Raman-Spektrum deshalb schwach vertreten. IR- und Raman-Spektroskopie sind auf Grund der Auswahlregeln komplementäre, sich gegenseitig ergänzende Methoden.^[83] Sowohl die IR- als auch die Raman-Spektroskopie liefern Beiträge zur qualitativen Analyse und können nach Kalibrierung für die quantitative Analyse verwendet werden.^[82]

Bei der Raman-Spektroskopie handelt es sich nicht um eine Absorptionsspektroskopie, sondern um eine Spektroskopie der Streustrahlung. In der folgenden Abbildung 20 sind die verschiedenen Streuprozesse und die Fluoreszenz im Termschema nach BÖCKER und GÜNZLER *et al.* dargestellt.^[82,84]

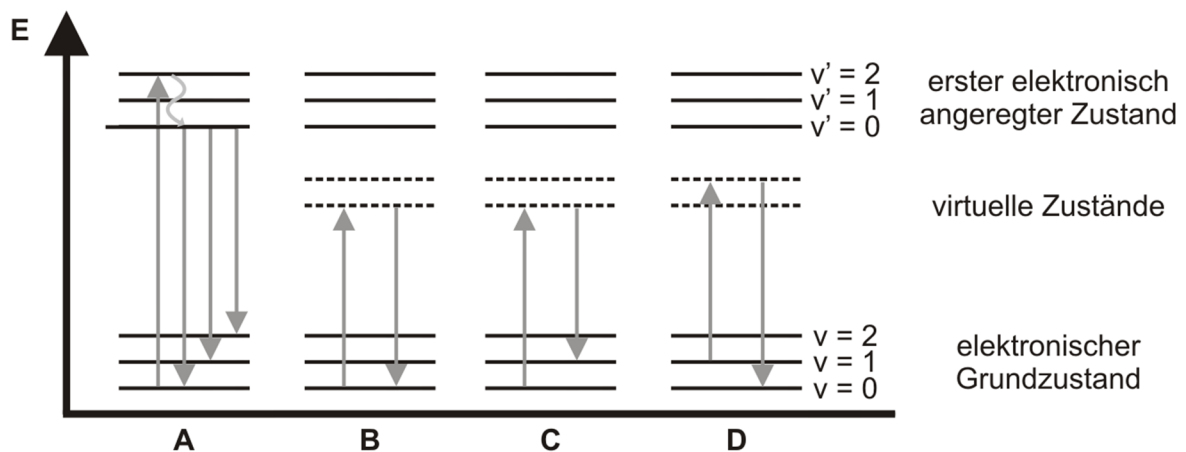


Abbildung 20: Termschema zur Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie mit A: Fluoreszenz, B: RAYLEIGH-Streuung, C: STOKES-Streuung und D: Anti-STOKES-Streuung nach BÖCKER und GÜNZLER *et al.*^[82,84]

Die in Abbildung 20 dargestellten Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung mit Materie werden im weiteren Verlauf nach GÜNZLER *et al.* und BÖCKER erklärt.^[82,84] Ist die Energie der eingestrahnten Lichtquanten ausreichend um einen Elektronensprung anzuregen, werden sie absorbiert. Die aufgenommene Energie kann in Wärme umgewandelt oder als längerwellige Emissionsstrahlung, Fluoreszenzstrahlung, abgegeben werden (A).^[82] Außerdem erzeugt die Wechselwirkung mit Licht in der Materie oszillierende Dipole, die durch virtuelle Zustände in Abbildung 20 dargestellt sind, da sich die Elektronenkonfiguration nicht ändert.^[84] Die oszillierenden Dipole emittieren selbst elektromagnetische Strahlung, das so genannte Streulicht. Meist schwingen sie mit der Anregungsfrequenz und emittieren Strahlung gleicher Frequenz.^[84,85] Dieser Prozess wird als elastische oder RAYLEIGH-Streuung (B) bezeichnet.^[84] Weiterhin kann die Erregerstrahlung inelastisch gestreut werden. Zum einen kann ein Teil der Energie der Erregerstrahlung in Schwingungs- und Rotationenergie in der Materie

umgewandelt werden. Das emittierte Streulicht ist energieärmer, langwelliger und der Prozess wird als STOKES-Streuung (C) bezeichnet. Zum anderen kann die Anregungsstrahlung auf bereits schwingungsangeregte Moleküle treffen, die ihre Schwingungsenergie auf das Streulicht übertragen. Das emittierte Licht ist energiereicher, kurzwelliger und es wird von Anti-STOKES-Streuung gesprochen (D). Das Streulicht kann in fast allen, außer den zur Schwingungsebene parallelen, Raumrichtungen detektiert werden.^[85] Die STOKES- und Anti-STOKES-Linien werden Raman-Linien genannt.^[82] Diese sind nur für farblose oder im UV-Bereich absorbierende Proben sichtbar, die keine Fluoreszenz zeigen, da die Fluoreszenz die Raman-Linien überdecken würde.^[83]

In der folgenden Abbildung 21 ist der schematische Aufbau eines klassischen Raman-Spektrometers nach HESSE *et al.* skizziert.^[83] Die Lichtquelle, meist ein Laser, emittiert intensives, monochromatisches Licht (rot) im sichtbaren oder NIR-Bereich. Die Lichtintensitäten werden zusätzlich durch die Reflektion am Spiegel (S_1) verstärkt. Detektiert wird inelastisch gestreutes Licht (blau). Die elastische RAYLEIGH-Streuung wird am Gitter (G) herausgefiltert, da die Quantenausbeute für inelastisch gestreutes Licht gering ist.^[83] Nur ca. 1 % der Strahlung kann für die Raman-Spektroskopie genutzt werden.^[84]

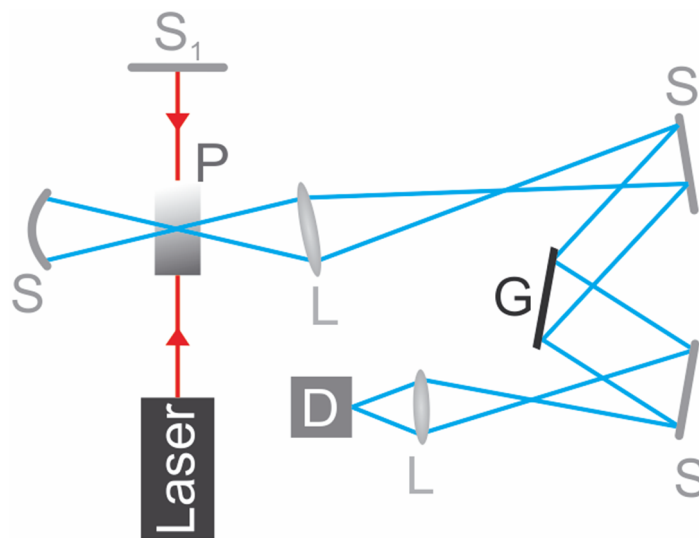


Abbildung 21: Schematischer Aufbau eines klassischen Raman-Spektrometers mit Spiegeln (S), Probe (P), Linsen (L), Gitter (G) und Detektor (D) sowie zwei Strahlengängen: Laserlicht (rot) und Streulicht (blau) nach HESSE *et al.*^[83]

IR- und Raman-Geräte können mit optischen Mikroskopen gekoppelt werden, die daraus resultierenden Vorteile werden folgend nach GÜNZLER *et al.* erläutert.^[82] Durch die Aufnahme von Mikroskopbildern wird die Messung von Spektren an gezielt ausgewählten Orten der Probe ermöglicht. Wird ein Raster für die Messpunkte über die Probe gelegt, wird von Imaging oder

Mapping gesprochen. Die von den funktionellen Gruppen erhaltenen Parameter können dadurch als Funktion der Position innerhalb des Bildes dargestellt werden ^[82]

Die Kopplung von Raman-Spektrometern mit optischen Mikroskopen ermöglicht nicht nur die punktgenaue Untersuchung in der horizontalen, sondern auch in der vertikalen Ebene. ^[86,87] Die Untersuchung in der vertikalen Ebene erfordert die Verwendung eines konfokalen Mikroskops, dessen Funktionsprinzip folgend nach SCHABEL zusammengefasst wird. ^[87] Das eingestrahlte Laserlicht wird durch ein Piezo-Nano-Positionierungs-System auf einen kleinen Bereich der Probe fokussiert. Eine Blende, das konfokale Pinhole, ist so positioniert, dass von der Probe gestreute Strahlung außerhalb der Brennweite des Objektivs ausgeblendet wird. Dies ermöglicht durch die axiale Verschiebung des Laserfokus die Aufnahme von Raman-Spektren in verschiedenen Tiefen transparenter Proben. ^[87]

Bei der IR-Spektroskopie können Messung durch Modifizierung des Geräts in abgeschwächter Totalreflektion (ATR) durchgeführt werden. Die Methode wird als ATR-IR-Spektroskopie bezeichnet und nach GÜNZLER *et al.* beschrieben. ^[82] Sie stellt eine zerstörungsfreie Methode, um Oberflächen oder stark absorbierende Stoffe zu charakterisieren, dar. Grundlage der ATR-IR-Spektroskopie ist, dass in einem optisch dichteren Medium mit höherem Brechungsindex totalreflektierte Strahlung auch einige Wellenlängen tief in das optisch dünnere Medium eintritt. Die reflektierte Strahlung wird anschließend detektiert, sodass die Probe nicht transparent sein muss und auch die Herstellung von KBr-Presslingen für Feststoffe entfällt. ^[82]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ATR-IR- und Raman-Spektroskopie zur Untersuchung der ortsabhängigen Vernetzung in Polymerfilmen verwendet. Die Raman-Mikroskopie ermöglichte sowohl die Analyse der horizontalen, als auch der vertikalen Ebene. Außerdem wurden mit der Raman-Spektroskopie die plasmabehandelten Polymerfilme auf Veränderungen des Polymers untersucht.

3.3 UV-Vis-Spektroskopie

Die Absorption UV- ($\lambda = 10 - 400 \text{ nm}$) und sichtbaren (Vis, $\lambda = 400 - 800 \text{ nm}$) Lichts von Materie kann bei geeigneter Frequenz Valenzelektronen in einen elektronisch angeregten Zustand überführen. ^[83] Bei der UV-Vis-Spektroskopie wird die Absorption des eingestrahnten Lichts in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen und im weiteren Verlauf nach HESSE *et al.* dargestellt. ^[83] Bei konventionellen Spektrometern liegt der Messbereich bei ca. 200 – 800 nm. Die relativ energiereiche UV-Vis Strahlung regt neben elektronischen auch

vibronische und rotatorische Übergängen an, wodurch Bandenspektren bei der UV-Vis-Spektroskopie entstehen. Die einzelnen Banden werden durch die Lage des Maximums, die Intensität und die Gestalt charakterisiert. Die Lage der Absorptionsbanden hängt von der Natur des Elektronenübergangs ab. Das umgebende Medium übt einen zusätzlichen Einfluss auf die Lage der Absorptionsbande aus. Die UV-Vis-Spektroskopie wird sowohl für die quantitative Analyse, als auch in Verbindung mit anderen spektroskopischen Methoden für die qualitative Analyse sowie für die Strukturbestimmung von organischen Molekülen verwendet. Die Absorption A_{LB} hängt nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz in Gleichung 6 vom Quotienten der eingestrahlten Intensität I_0 und des austretenden Strahls I bzw. vom stoffspezifischen Absorptionskoeffizienten ϵ , der Konzentration des absorbierenden Stoffes c und der Schichtdicke der Probe d ab.^[83]

$$A_{LB} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c d \quad (6)^{[83]}$$

Grundsätzlich werden UV-Vis-Spektrometer in zwei Bauarten, Ein- und Zweistrahl-Spektrometer, unterschieden. Bei traditionellen Zweistrahl-Spektrometern, wie in Abbildung 22 dargestellt, befindet sich in einem Lichtstrahl die Probe und in dem parallelen Lichtstrahl die Referenz. Die Intensitäten werden im gesamten Messbereich verglichen, um den apparativen Fehler zu minimieren.^[83]

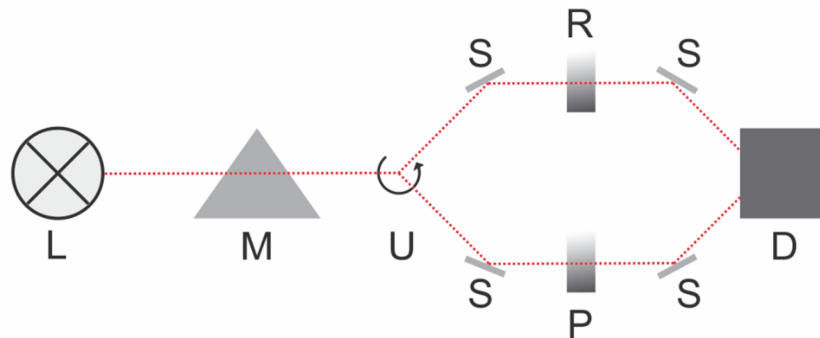


Abbildung 22: Aufbau eines konventionellen Zweistrahl UV-Vis Geräts mit Lichtquelle L, Monochromator M, drehbarem Umlenkspiegel U, festen Spiegeln S, Probe P, Referenz R und Detektor D.^[83]

Einstrahl-Spektrometer werden im Anschluss nach BÖCKER beschrieben.^[84] Die Messung ergibt sich bei Einstrahl-Spektrometern aus der Proben- und der Hintergrundmessung. Bei modernen Geräten ist die Driftstabilität nur um den Faktor 2 geringer als bei Zweistrahl-Spektrometern, dafür ist der Lichtdurchsatz höher sowie die Konstruktion einfacher und günstiger. Des Weiteren ermöglichen Lichtleiter in modernen Geräten das Messen von Proben außerhalb der Probenkammer. Bei optimaler Einkopplung in das Spektrometer bleiben die photometrische Richtigkeit, das Grundrauschen und die Auflösung beinahe unverändert. Das Licht kann direkt an oder in eine Probe und von dort aus zum Detektor geleitet werden, was

Echtzeit-, Online- und Inlinemessungen sowie die zerstörungsfreie Charakterisierung von festen Proben (Lacken und Biomaterialien) ermöglicht. Durch Verwendung von Lichtleitern in Kombination mit Diodenarrays kann auch in Reflexion gemessen werden. Das an Grenzflächen reflektierte Licht wird dabei detektiert.^[84]

Die UV-Vis-Spektroskopie wurde in dieser Arbeit zur Untersuchung des Redox-Indikators und zur Charakterisierung der MeNPs in den trockenen Polymerfilmen verwendet. Die Messung in Reflexion ermöglichte eine Untersuchung der Polymerfilme ohne Probenpräparation, die unabhängig von der Probengröße war. Allerdings handelte es sich beim verwendeten Gerät (siehe Kapitel 5.3.1) um ein Einstrahl-Messgerät, sodass sie ohne Referenz erfolgte.

3.4 Bestimmung des pH-Werts

Der pH-Wert (lat.: pondus hydrogenii, Gewicht des Wasserstoffs) ist das Maß des Säuregrades, der Azidität einer wässrigen Lösung und wird folgend nach RIEDEL *et al.* definiert. Er ist der negative dekadische Logarithmus der Oxoniumionenkonzentration $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$, genauer der –aktivität $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ und ist in Gleichung 7 dargestellt.^[88]

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{1 \text{ mol l}^{-1}}\right) = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) \quad (7)^{[88]}$$

Der pH-Wert einer wässrigen Lösung liegt zwischen 0 und 14. Bei einem pH-Wert von 7 entspricht die Konzentration der H_3O^+ -Ionen der Konzentration der Hydroxidionen (OH^-) und die Lösung ist neutral. Ist der pH-Wert kleiner als 7, überwiegen die H_3O^+ -Ionen, die Lösung ist sauer. Ist der pH-Wert größer als 7, überwiegen die OH^- -Ionen, die Lösung ist alkalisch. Der pH-Wert einer wässrigen Lösung lässt sich optisch durch Säure-Base-Indikatoren oder elektrochemisch durch pH-Meter bestimmen.^[88]

Bei Säure-Base-Indikatoren handelt es sich um organische Farbstoffe, deren Lösungen bei Änderungen des pH-Wertes einen Farbumschlag zeigen und werden im Anschluss nach RIEDEL *et al.* erläutert. Die Indikatorsäure zeigt eine andere Farbe als die Indikatorbase. Der Umschlagsbereich liegt in einem kleinen pH-Bereich, ist vom Indikatorfarbstoff abhängig und kann auch durch die Mischfarbe von Indikatorsäure und Indikatorbase angezeigt werden. Bei Universalindikatoren handelt es sich um Mischungen von mehreren Indikatoren, um je nach pH-Wert der Lösung eine bestimmte Farbe zu erzeugen. Bei Universalindikatorpapier handelt es sich um ein mit mehreren Indikatoren imprägniertes Filterpapier.^[88]

Das Normverfahren zur Bestimmung des pH-Werts ist die elektrometrische Messung mit der Glaselektrode, die in diesem Kapitel nach DEGNER zusammengefasst wird.^[89] Sie deckt beinahe den gesamten pH-Bereich ab und ist in fast allen wässrigen Medien, außer in Flusssäure und stark alkalischen Lösungen, verwendbar. Gemessen wird die elektrische Spannung, die sich zwischen der Glas- und der Referenzelektrode einstellt. In modernen Geräten sind die beiden Elektroden in einer Einstab-Messkette zusammengefasst und es kann zusätzlich, da der pH-Wert von der Lösungstemperatur abhängig ist, ein Thermofühler für die Temperaturkompensation enthalten sein.^[89]

Abbildung 23 zeigt den beispielhaften Aufbau einer modernen pH-Einstab-Messkette nach FÖRTSCH *et al.*^[90] Sie besteht aus zwei miteinander verbundenen elektrochemischen Halbzellen. Die innere Halbzelle ist die Glaselektrode. Sie besteht aus der Bezugselektrode, einem mit Silberchlorid beschichteten Silberdraht (schwarz) und einer neutralen Pufferlösung als Elektrolyt (grau). Die neutrale Pufferlösung gewährleistet, dass die Spannungsdifferenz bei Messungen neutraler Proben 0 mV beträgt. Die äußere Halbzelle besteht aus der Referenzelektrode, ebenfalls ein mit Silberchlorid beschichteter Silberdraht (dunkelgrau), und einer silberchlorid-gesättigten Kaliumchloridlösung, dem Referenzelektrolyten (hellgrau). Die Referenzelektrode ist immer eine Elektrode zweiter Art, um ein dauerhaft konstantes Potential zu gewährleisten.^[89] Der Kontakt der chemischen Halbzellen wird über eine Salzbrücke und der Kontakt der Referenz- und Probenlösung durch ein Diaphragma (►◄) garantiert.^[89,91]

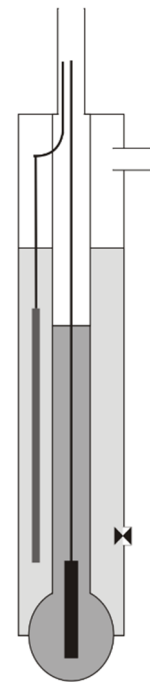


Abbildung 23: Die pH-Einstab-Messkette.

Bei der Glaselektrode handelt es sich um einen chemischen Sensor und die am längsten bekannte ionenselektive Elektrode, die im weiteren Verlauf nach GRÜNDLER charakterisiert wird.^[91] Sie besitzt eine 0,4 mm starke, H_3O^+ -Ionen-sensitive Membran aus Silikatglas. Das Glas besteht aus ca. 70 % Siliciumoxid und enthält einen signifikanten Anteil an Alkali- und Erdalkalioxiden. Es quillt in wässrigen Lösungen und ist in der Lage H_3O^+ -Ionen, aus der Lösung zu absorbieren bzw. gegen in ihm enthaltene Kationen auszutauschen. Die Reaktion ist in Abbildung 24 dargestellt.^[91]

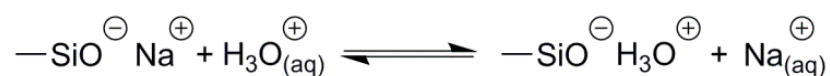


Abbildung 24: Ionenaustausch-Gleichgewicht in einer Silikatglasmembran nach GRÜNDLER.^[91]

An der Innenseite der Membran ändert sich die Konzentration der H_3O^+ -Ionen auf Grund des Puffers nicht. An der Außenseite der Glasmembran ändert sich die H_3O^+ -Ionenkonzentration und dadurch das elektrische Potential. Eine Spannung entsteht. Mit steigendem pH-Wert sinkt die Menge der absorbierten Wasserstoffionen und das negative Potential des Membranglases nimmt zu.^[91] Da alle galvanischen Potentialdifferenzen, außer der zwischen Glasmembran und Probenlösung, konstant sind, lässt sich die H_3O^+ -Ionenkonzentration über die Spannung mit Hilfe der NERNST-Gleichung, Gleichung 8, berechnen.^[89,91]

$$E = E_0 + 0.059 \text{ V} \log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) \rightarrow E = E_0 - 0.059 \text{ V pH} \quad (8)^{[91]}$$

Dabei wird das Elektrodenpotential E über das Standardelektrodenpotential E_0 und die H_3O^+ -Ionenaktivität $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ bzw. nach Gleichung 7 über den pH-Wert berechnet. Die Bestimmungen der pH-Werte erfolgten im Rahmen dieser Arbeit über eine Einstab-Messkette mit Temperaturkompensation und Indikatorfarbstoffe. Die pH-Werte wässriger Lösungen bzw. der Polymerdispersionen wurden mit der der Einstab-Messkette bestimmt. Durch das Einfärben trocknender Polymerdispersionen mit Indikatorfarbstoffen konnten pH-Gradienten in den Polymerfilmen sichtbar gemacht werden.

3.5 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine Methode zur Charakterisierung von kolloidalen Partikeln und wird in diesem Kapitel nach SCHÄRTEL beschrieben.^[85] Sie ermöglicht unter anderem die Bestimmung des mittleren hydrodynamischen Radius (r_H) aus ideal verdünnten Dispersionen. Grundlage der DLS ist die RAYLEIGH-Streuung (siehe Kapitel 3.2). Abbildung 25 zeigt den schematischen Aufbau eines DLS Geräts.^[85]

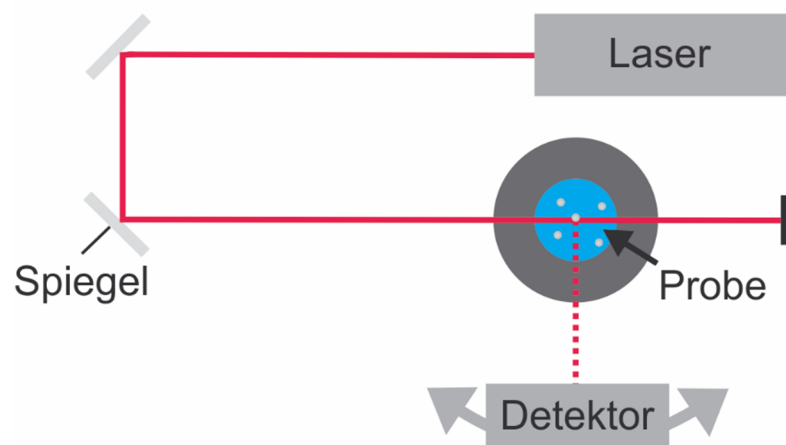


Abbildung 25: Versuchsaufbau eines Geräts zur dynamischen Lichtstreuung nach SCHÄRTEL.^[85]

Mit einem Laser wird polarisiertes, kohärentes Licht in die Probe gestrahlt. Trotz hoher Verdünnung wird mehr als ein Partikel angeregt, sodass Interferenzen des gestreuten Lichts entstehen. Durch die BROWN'sche Molekularbewegung verändern die streuenden Partikel ihre Position zueinander, was zur Änderung des Interferenzmusters führt. Die Fluktuation der Streulichtintensität am Detektor ist somit vom Diffusionskoeffizienten abhängig. Die Position des Detektors kann variiert werden. Für die Ermittlung des hydrodynamischen Radius bleibt der Detektionswinkel während der Messung konstant und beträgt üblicherweise 90° . Der Detektionswinkel θ , der Brechungsindex des Lösemittels n , und die Wellenlänge des Lasers λ bestimmen den in Gleichung 9 definierten Streuvektor q .^[85]

$$q = \frac{4\pi n \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda} \quad (9)^{[85]}$$

Mit einem Hardwarekorrelator werden die Intensitätsfluktuationen in eine Intensitätsautokorrelation, eine Exponentialfunktion, umgewandelt. Deren Wendepunkt ist die in Gleichung 10 durch den Diffusionskoeffizienten D_0 und den Streuvektor q beschriebene Korrelationszeit τ .^[85]

$$\tau = D_0 q^2 \quad (10)^{[85]}$$

Aus der Korrelationszeit lässt sich, bei monodispersen Proben, der Diffusionskoeffizient der Partikel bestimmen. Der Diffusionskoeffizient D_0 wird durch die STOKES-EINSTEIN-Beziehung in Gleichung 11 durch die BOLTZMANN-Konstante k , die Temperatur während der Messung T , die Lösemittelviskosität η und den hydrodynamischen Radius r_H beschrieben. Daraus ergibt sich die Berechnung für r_H mit Hilfe des per Autokorrelation bestimmten Diffusionskoeffizienten D_0 nach Gleichung 11.^[85]

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta r_H} \Rightarrow r_H = \frac{kT}{6\pi\eta D_0} \quad (11)^{[85]}$$

Bei polydispersen Proben ergibt sich der mittlere Diffusionskoeffizient durch die Überlagerung mehrerer Intensitätsautokorrelationsfunktionen.^[85] Die DLS wurde in dieser Arbeit zur Bestimmung der Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen in den per Miniemulsionspolymerisation synthetisierten Poylmerdispersionen verwendet.

4 Teil I: Gradierung chemischer Eigenschaften

In Kapitel 2.2 wurde der komplexe Mechanismus der Filmbildung aus Polymerdispersionen beschrieben. Die Phänomene, die zu horizontal und vertikal heterogener Trocknung führen, beeinflussen gleichzeitig die Verteilung kleinerer Moleküle im resultierenden Polymerfilm.^[3] Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Entdeckung von SCHULZ im Rahmen ihrer Bachelorarbeit, dass pH-sensitive Farbstoffe während der Trocknung von Polymerdispersionen, die einen Rheologiemodifizierer enthielten, einen ortsabhängigen Farbumschlag zeigten.^[92] SCHULZ *et al.* zeigten, dass die T_g des eingesetzten Copolymers den Farbumschlag beeinflusst.^[48] War T_g wesentlich geringer als die Trocknungstemperatur (T_T), zeigte der pH-Indikator einen niedrigeren pH-Wert am Rand des Films als im Zentrum. Entsprach T_g ungefähr T_T oder lag darüber, zeigte der pH-Indikator einen niedrigeren pH-Wert im Zentrum des Films als am Rand.^[48,92]

In diesem Kapitel werden die Ursachen für die Bildung eines pH-Gradienten untersucht. Außerdem wird analysiert, ob der Gradient der H_3O^+ -Ionenkonzentration zur Gradierung einer chemischen Reaktion, der in Kapitel 2.3.1 erläuterten, säurekatalysierten Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion, und damit zur Gradierung einer Eigenschaft des Films führen kann. Im Folgenden werden die experimentellen Aspekte der Präparations- und Analysemethoden beschrieben und die Resultate analysiert. Eine detaillierte Übersicht mit Angaben zu Herstellern und Reinheiten der eingesetzten Chemikalien findet sich im Anhang in Kapitel 9.1. Die theoretischen Grundlagen der Analysemethoden wurden im vorangegangenen Kapitel 3 erläutert.

4.1 Probenpräparation

4.1.1 Synthese der Polymerdispersionen

Die Synthese der Polymerdispersionen erfolgte nach der in Kapitel 2.1 beschriebenen Methode der Miniemulsionspolymerisation. Die organische Phase bestand aus Monomer, Hydrophob und Initiator. Als Hydrophob wurde Hexadekan (HD) und als Initiator Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) verwendet. Als Monomere wurden Methylmethacrylat (MMA), n-Butylacrylat (BA), Diacetonacrylamid (DAAM) und Acrylsäure (engl.: acrylic acid, AA) eingesetzt. MMA und BA waren immer Bestandteil der Synthese und bildeten den Hauptanteil des Monomers. Das MMA:BA Verhältnis bestimmt maßgeblich die T_g des resultierenden Copolymers. Diese wird nach der Gleichung von FOX, Gleichung 12, mit Hilfe der T_g s der entsprechenden Homopolymere ($T_{g,MMA}$) und deren Massenanteilen (w_{MMA}) am Copolymer berechnet.^[15] Polymethylmethacrylat (PMMA, $T_g = 105\text{ °C}$)^[93], Polyacrylsäure (engl.: Polyacrylic acid, PAA, $T_g = 106\text{ °C}$)^[93], und Polydiacetonacrylamid (PDAAM, $T_g = 77\text{ °C}$)^[94], besitzen im Gegensatz zu Polybutylacrylat (PBA, $T_g = -54\text{ °C}$)^[93] hohe T_g s. Sie bilden harte, spröde Polymere, sodass BA verwendet wird, um die T_g des Copolymers zu senken und Risse bei der Filmbildung zu vermeiden.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{MMA}}{T_{g,MMA}} + \frac{w_{BA}}{T_{g,BA}} + \frac{w_{DAAM}}{T_{g,DAAM}} + \frac{w_{AA}}{T_{g,AA}} \quad (12)^{[15]}$$

DAAM wurde der Rezeptur hinzugefügt, wenn die Polymerketten während der Filmbildung durch die in Kapitel 2.3.1 beschriebene Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion verknüpft werden sollten. Um eine zusätzliche Stabilisierung der Polymerdispersion zu gewährleisten, wurde AA als Ladungsträger verwendet. Da diese aber auch den pH-Wert beeinflusst, wurde sie bei einigen Polymerdispersionen nicht eingesetzt.

Die wässrige Phase (Reinstwasser, ARIUM®611VF, SARTORIUS, $\rho = 18.2\text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$) beinhaltete das Tensid. Als Tenside wurden Natriumdodecylsulfat (engl.: sodium dodecyl sulfate, SDS) oder LUTENSOL AT50, ein kommerziell erhältliches Produkt der BASF, eingesetzt. LUTENSOL AT50 wird im Folgenden mit Lutensol bezeichnet. Wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, handelt es sich bei SDS um ein anionisches und bei Lutensol um ein nichtionisches Tensid.

Um eine gute Durchmischung zu ermöglichen und eine frühzeitig einsetzende Polymerisation zu vermeiden, wurden die vereinigten Phasen 15 min im Eisbad gerührt. Es entstand eine milchig trübe Emulsion. Die Homogenisierung der Reaktionsmischung erfolgte durch eine zweiminütige Ultraschallbehandlung mit einer Sonotrode (BRANSON,

4 Teil I: Gradierung chemischer Eigenschaften

SONIFIER®450, Mikrospitzen­durchmesser 6.5 mm, Output control 7, Duty cycle 70 %). Anschließend wurde über 20 h bei 70 °C im Heizblock polymerisiert. Es wurden Dispersionen mit zwei unterschiedlichen Feststoffgehalten hergestellt. Überwiegend wurden Polymerdispersionen mit einem Feststoffgehalt von 20 wt %, seltener 40 wt % synthetisiert.

Die folgende Tabelle 1 beinhaltet zwei Beispielrezepturen für unterschiedliche Feststoffgehalte. Der Massenanteil bezieht sich auf die Gesamtmasse der Monomere, die sich aus MMA, BA, DAAM und AA zusammensetzt.

Tabelle 1: Beispielrezepturen von Polymerdispersionen mit gleichen T_g s und unterschiedlichen Feststoffgehalten. Der Massenanteil bezieht sich auf die Gesamtmasse der Monomere MMA, BA, DAAM und AA.

Feststoffgehalt	20 wt %		40 wt %	
Substanz	Massenanteil [wt %]	Masse [g]	Massenanteil [wt %]	Masse [g]
MMA	53.0	1.3250	55.0	2.7500
BA	38.5	0.9625	38.6	1.9300
DAAM	7.0	0.1750	5.0	0.2500
AA	1.5	0.0375	1.4	0.0700
HD	4.0	0.1000	3.7	0.1850
AIBN	1.5	0.0375	1.4	0.0700
SDS	2.0	0.0500	2.0	0.1000
<i>oder</i> LUTENSOL AT50	12.5	0.3125	–	–
Wasser	400.0	10.0000	150.0	7.5000
T_g [°C]	21		21	

Der Gehalt an AA, HD, AIBN, Lutensol und Wasser wurde bei gleichem Feststoffgehalt nicht variiert. Allerdings war der Einsatz von AA wie zuvor erklärt nicht obligatorisch und entfiel bisweilen. Bei Vorversuchen betrug der DAAM Gehalt 5 wt %. Er wurde bei späteren Experimenten auf 7 wt % erhöht (siehe Kapitel 4.3.3). Außerdem wurde stets ein Tensid, SDS *oder* Lutensol, aber nie eine Mischung aus beiden verwendet. Bei höheren Feststoffgehalten wurde nur SDS eingesetzt. Durch Variation der SDS-Konzentration wurden unterschiedliche Partikelgrößen hergestellt (siehe Kapitel 4.2.1).

4.1.2 Formulierung der Polymerdispersionen

Nach der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Synthese konnten die Polymerdispersionen durch den Zusatz von Additiven formuliert werden. Als Additive wurden in dieser Arbeit pH-sensitive Farbstoffe / pH-Indikatoren, Rheologiemodifizierer / Verdicker, Vernetzungsmittel und Salze verwendet. Alle Additive wurden als wässrige Lösungen unter Rühren zur Polymerdispersion zugegeben.

Als pH-sensitive Farbstoffe wurden Kongorot, Methylrot, Bromthymolblau und Universalindikator eingesetzt. Die Farbstoffe wurden als 0.1 wt %-ige wässrige Lösung hinzugefügt. Beim Universalindikator handelte es sich um eine gebrauchsfertige Lösung für den pH Bereich 3 – 10. Das Volumenverhältnis Farbstofflösung zu Polymerdispersion betrug 1:6.

Polymerdispersionen konnten auch durch die Zugabe von farbigen Salzen oder komplexbildenden Salzmischungen gefärbt werden. Zum einen wurde blaues Cobalt(II)chlorid ($\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) als wässrige Lösung [0.1 mol L^{-1}] im Verhältnis 1:6 zur Polymerdispersion gegeben. In Anwesenheit von Wasser bildet Cobalt den rosafarbenen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex.^[88] Zum anderen wurde im Verhältnis 1:6 eine wässrige Lösung von Kaliumthiocyanat (KSCN) und Eisen(III)chlorid (FeCl_3) mit einer Konzentration von jeweils 0.1 mol L^{-1} zur Polymerdispersion gegeben. Diese wurde durch Bildung der $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ und $[\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Komplexe blutrot.^[88]

Beim Rheologiemodifizierer handelte es sich um TAFIGEL PUR60, einen Assoziativverdicker der Firma MÜNZING (siehe Kapitel 2.3.2). Er wird im Folgenden mit Tafigel abgekürzt und als Verdicker bezeichnet. Er wurde als 1 wt %-ige wässrige Lösung verwendet. Typische Verdickergehalte im Rahmen dieser Arbeit waren 0.1 – 0.5 wt % in Bezug auf das Polymer. Sie wurden entsprechend durch die Zugabe von 20 – 100 μL 1 wt %-iger Tafigellösung pro Gramm Polymerdispersion erzielt.

Für die Vernetzung der Polymerketten während der Filmbildung wurde die in Kapitel 2.3.1 erläuterte Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion gewählt. Damit die säurekatalysierte Reaktion direkt an der Trocknungsfront ablief, wurde der pH-Wert der Polymerdispersion mit wässriger Ammoniaklösung auf pH 9 eingestellt. Dies erfolgte durch die Zugabe von einem Tropfen (ca. 20 μL) gebrauchsfertiger 28 – 35 %-iger Ammoniaklösung pro Gramm Polymerdispersion. Das Vernetzungsmittel war Adipinsäuredihydrazid (ADH). Es wurde als 10 wt %-ige wässrige Lösung hinzugefügt. Das Molverhältnis ADH:DAAM beträgt 1:2. Einer

Polymerdispersion mit 20 wt % Feststoffgehalt und 7 wt % DAAM-Anteil am Polymer wurden 72 µL 10 wt %-iger ADH-Lösung pro Gramm Dispersion zugesetzt.

4.1.3 Herstellung der Polymerfilme

Die Filmbildung erfolgte in der Regel auf Objektträgern oder größeren Glassubstraten. Einzig Proben, deren Vernetzungsdichte konfokal entlang der vertikalen Achse untersucht wurde, wurden auf Siliciumwafern präpariert (siehe Kapitel 4.2.4). Um die Filmdicke und –geometrie zu bestimmen, wurden vor dem Auftragen der Polymerdispersionen definierte Bereiche mit Klebeband auf den Substraten abgeklebt. Die Polymerdispersionen wurden innerhalb der begrenzten Felder verteilt, wodurch ein Verlaufen vermieden wurde. Das Klebeband wird anschließend auch als Barriere bezeichnet. Häufig wurden Kreise mit einem Durchmesser von 12 mm verwendet. Seltener wurden Quadrate mit einer Kantenlänge von 30, 15 oder 10 mm gewählt. Die Verdunstungsrate ist in den Ecken am größten, sodass sich nach Trocknungszeiten von mehreren Minuten Kreisstrukturen ausbildeten. Dies beeinflusste die Trocknungsdynamik und führte zu Effekten an den Ecken, die schwerer zu interpretieren waren.

Ist die Fläche A , auf der eine Polymerdispersion trocknet, bekannt, kann unter Annahme einer homogenen Nassfilmdicke mit Hilfe des Volumens V und des Feststoffgehalts *s.c.* (engl.: solids content) der Polymerdispersion die Schichtdicke des trockenen Polymerfilms nach Gleichung 13 näherungsweise bestimmt werden.

$$H = \frac{V_{Dispersion}}{A_{Feld}} \cdot s.c._{Dispersion} \quad (13)$$

Die Trocknungsbedingungen waren meist unkontrolliert. Die Umgebungstemperatur und die relative Luftfeuchtigkeit wurden jedoch während der Trocknung gemessen, um die Bedingungen zu dokumentieren. Die Verwendung einer Klimakammer hat sich nicht bewährt. Zwar konnten leichte Schwankungen der Temperatur vermieden, eine dauerhaft konstante Innentemperatur hingegen nicht gewährleistet werden. Bereits eine Differenz von 2 °C zur Raumtemperatur war nicht zu realisieren. Ursache dafür war, dass die Klimakammer nicht vollständig geschlossen werden konnte. Bei vollständig geschlossener Klimakammer trockneten die Polymerdispersionen in Anwesenheit eines gesättigten Calciumchloridbades nicht. Die relative Luftfeuchtigkeit wurde zu hoch. Durch Einsatz eines Ventilators, der den Luftaustausch mit der Umgebung erlaubte, trockneten die Polymerdispersionen besser, aber nicht homogen. Die Trocknung verlief schneller auf der Seite, die dem Ventilator zugewandt war (siehe Kapitel 4.4.2.1).

4.2 Probencharakterisierung

4.2.1 Bestimmung der Partikelradien mit dynamischer Lichtstreuung

Zur Charakterisierung der Polymerdispersionen wurden im Rahmen dieser Arbeit die Polymerpartikeldurchmesser mit DLS bestimmt (siehe Kapitel 3.5). Für die Messungen wurde ein ALV/CGS-3 Compact Goniometer in Kombination mit einem ALV/LSE-5003 Hardwarekorrelator der ALV GmbH verwendet. Temperatur, Detektionswinkel und Wellenlänge waren während der Messungen konstant. Die Temperatur betrug 25 °C, der Detektionswinkel 90° und die Wellenlänge des Lasers 632.8 nm. Die Verdünnung der Proben erfolgte mit Reinstwasser (siehe Kapitel 4.1.1). Für jede Probe wurden bei einer Messdauer von jeweils 30 s zehn Autokorrelationsfunktionen aufgenommen. Aus dem Mittelwert der Autokorrelationsfunktionen wurde mit der ALV-Correlator-Software über den Diffusionskoeffizienten der mittlere hydrodynamische Radius der Polymerpartikel nach Gleichung 11 bestimmt.

4.2.2 Bestimmung der pH-Werte von Polymerdispersionen

Zur Verfolgung der pH-Gradienten in trocknenden Polymerfilmen, ist die Kenntnis der pH-Werte der Polymerdispersionen wichtig. Zur Bestimmung der pH-Werte wurde ein WINLAB® Data-Line pH-Meter mit einer EGA 142 TFK Einstabmesskette mit integriertem Temperaturfühler verwendet. Dies ermöglichte eine pH-Wert-Messung mit Temperaturkompensation. Bei den angegebenen pH-Werten handelt es sich damit um den pH-Wert bei einer Proben temperatur von 25 °C. Außerdem wurde in dieser Arbeit der pH-Wert für jede Probe drei Mal bestimmt und der Mittelwert gebildet. Zwischen jeder Messung wurde die Einstabmesskette gründlich mit Reinstwasser (siehe Kapitel 4.1.1) gespült und mit einem fusselfreien Tuch abgetupft.

4.2.3 Anfertigung und Mikroskopaufnahmen von Querschnitten

Zur Untersuchung des vertikalen Gradienten wurden Querschnitte der Polymerfilme hergestellt. Die in dieser Arbeit maximal erreichbare Filmdicke betrug weniger als 200 µm und die Polymerfilme waren nicht formstabil. Außerdem musste der Schnitt dünn sein, sodass das Material bei der Mikroskopie durchleuchtet werden konnte. In der Medizin oder Biologie müssen oft mit einem Mikrotom sehr dünne Schnitte von Geweben erzeugt werden, bevor diese untersucht werden können. Da das Material für präzise Schnitte eine gewisse Härte aufweisen muss, werden die biologischen Materialien vor dem Schneiden in ein härteres Material eingebettet.^[95] Mit Polymerfilmen konnte ähnlich verfahren werden. Der Prozess ist in

4 Teil I: Gradierung chemischer Eigenschaften

Abbildung 26 dargestellt. Ein vollständig getrockneter Polymerfilm konnte mit Hilfe eines Skalpell vom Substrat abgelöst werden (A). Wichtig war, dass er relativ hart und frei von Rissen war sowie eine ausreichende Dicke aufwies. Nach dem Ablösen wurden die Polymerfilme in längs geschnittenes Holundermark eingebettet, sodass ein Sandwich entstand (B). Das Sandwich wurde auf einer Seite mit Klebeband fixiert. Die Hälfte des Holundermarks, die auf der Filmoberfläche lag, wurde markiert. Nach dem Schneiden war eine Unterscheidung von Oberfläche und Film-Substrat-Kontaktfläche kaum möglich. Anschließend wurde mit einer Rasierklinge ein dünner Schnitt erzeugt (C) und der Polymerfilm dadurch halbiert (D). Die Schnittfläche des Holundermark-Polymerfilm-Sandwichs wurde ebenfalls mit Klebeband fixiert (E), bevor ein weiterer Schnitt angefertigt wurde. Dieser konnte mit der fixierten Seite nach unten auf einen Objektträger übertragen und mit einem Mikroskop untersucht werden (F).

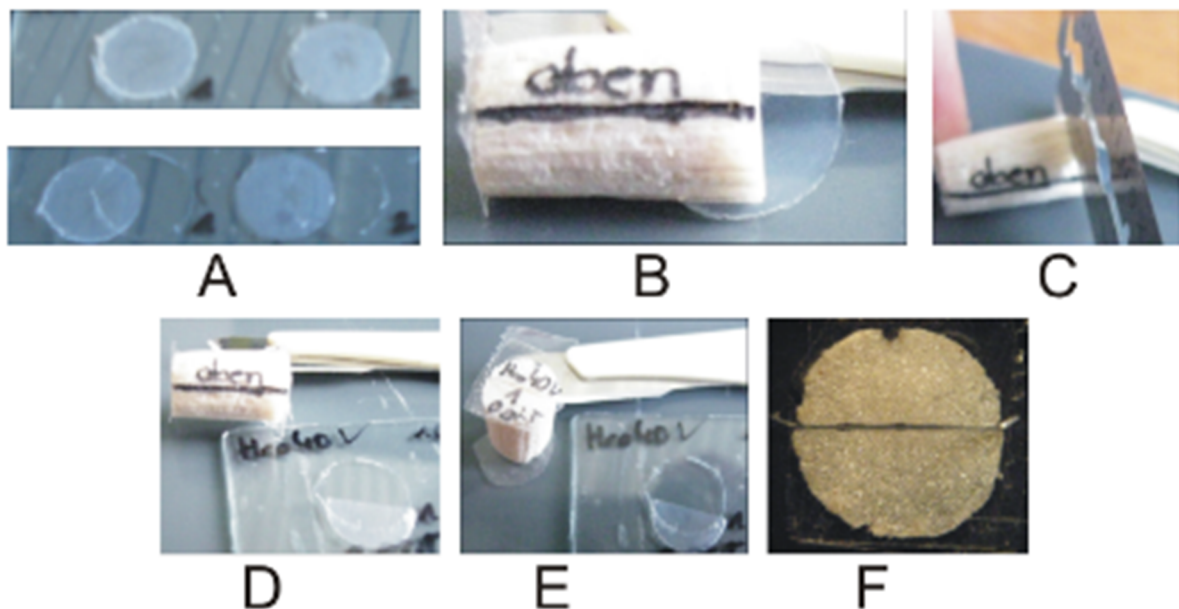


Abbildung 26: Anfertigen von Querschnitten in Holundermark eingebetteter Polymerfilme.

Zur Untersuchung der Querschnitte wurde ein OLYMPUS-System aus Stereomikroskop (SZX16) mit Beleuchtungseinheit (SZX2), Kameraaufsatz (U-CMAD3) und Kamera (XC30) verwendet. Vor der ersten Aufnahme wurde mit Hilfe der OLYMPUS Software analySIS docu 5.0 sowohl ein Schwarz- als auch ein Weißabgleich aufgenommen. Außerdem war das Mikroskop kalibriert, sodass die Größenskalierung automatisch erfolgte.

4.2.4 Aufnahme und Auswertung der Infrarot- und Raman-Spektren

Zur Untersuchung der Vernetzungsdichte können sowohl IR-, als auch Raman-Spektren von getrockneten Polymerfilmen aufgenommen werden. Die charakteristische, durch die Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion entstehende Iminbande liegt im IR-Spektrum bei ca. 1670 cm^{-1} .^[10]

Für die Aufnahme der IR-Spektren wurde ein BRUKER Vertex 70V IR-Spektrometer verwendet. Für das IR-Mapping wurde das Spektrometer mit einem BRUKER Hyperion 3000 Mikroskop kombiniert. Es war mit einem ATR-Oktiv (20-fach) ausgestattet. Der ATR-Kristall bestand aus Germanium. Gemessen wurde im Spektralbereich von $4000 - 600\text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und einer Apertur von 6 mm. Ein Globar diente als Strahlungsquelle. Beim Detektor handelte es sich um einen stickstoffgekühlten LN-MCT Detektor. Pro Spektrum wurde über 50, teilweise über 100 Scans gemittelt. Ein Schema der Messpunkte ist in Abbildung 27 dargestellt. Die Matrix für die Messpunkte war quadratisch oder linear und beinhaltete 5×5 (A, B), 10×10 (C) oder 1×50 (D) bzw. 1×70 (D) Messpunkte pro Probe.

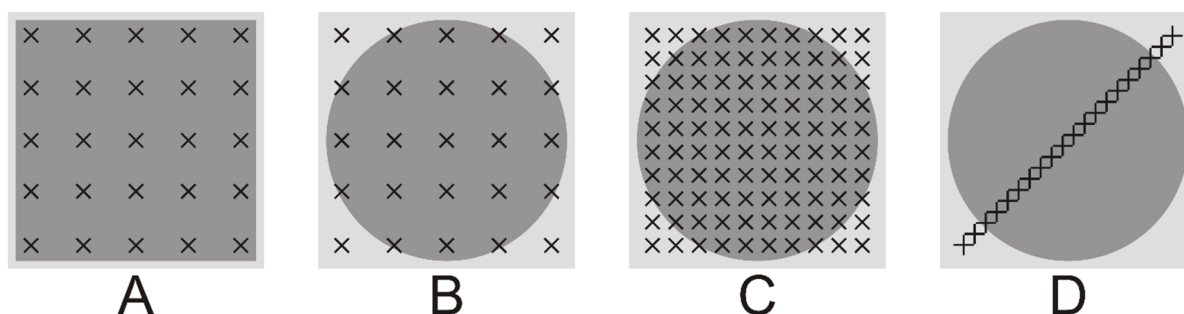


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Matrizen der Messpunkte des IR- und Raman-Mappings.

Für die Raman-Spektren wurde ein BRUKER Senterra Raman-Spektrometer verwendet. Als Strahlungsquelle wurde ein grüner Laser mit der Wellenlänge 532 nm und einer maximalen Leistung von 20 mW eingesetzt. Die Detektion erfolgte über einen 1024×256 Pixel CCD-Detektor mit thermoelektrischer Kühlung. Gemessen wurde im Spektralbereich $3700 - 40\text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von $3 - 5\text{ cm}^{-1}$, einer Apertur von $50 \times 1000\text{ }\mu\text{m}$ und einer Integrationszeit von 5 s. Außerdem wurde ein Objektiv mit 20-facher Vergrößerung eingesetzt. Für das Raman-Mapping wurde das Spektrometer mit einer OLYMPUS BX51 Reflektionskamera kombiniert.

Zur Aufnahme der Raman-Spektren in horizontaler Ebene wurden zwei verschiedene Geometrien für die Matrix der Messpunkte gewählt. Um eine horizontale Übersicht über den

gesamten Film zu gewinnen, wurde eine quadratische Matrix mit 5×5 oder 10×10 Messpunkten, wie in Abbildung 27 A – C abgebildet, verwendet. Außerdem wurde eine Linie mit 50 – 70 Messpunkten über dem Probendurchmesser, wie in Abbildung 27 D zu sehen, eingestellt. Da keine Matrix für Proben mit runder Geometrie verfügbar war, wurden die Spektren außerhalb der Probe nach der Messung verworfen.

Bei Messungen des vertikalen Gradienten wurden die Raman-Spektren konfokal mit einem Objektiv mit 100-facher Vergrößerung aufgenommen. Zwischen dem Objektiv und der Probe befand sich Immersionsöl (WINDAUS) mit einem Brechungsindex von 1.482. Für die erste Messung wurde die Siliciumoberfläche des Substrats fokussiert. Anschließend wurden Spektren der Probe durch die Änderung des Abstands zwischen Laser und Probe in festgelegten Intervallen zur Oberfläche hin gemessen. Die Messung wurde gestoppt, wenn die Signale im Spektrum stark abnahmen. Durch den scharfen Ramanpeak von Silicium um 520 cm^{-1} , konnte die vertikale Auflösung des Spektrometers aus der Abklingkurve bestimmt werden.^[96] Die Abnahme des Peaks, sowie die Abklingkurve der Peakintensität sind in Abbildung 28 dargestellt. Die Auflösung wurde durch Anpassen einer Exponentialfunktion an die Abklingkurve aus dem $1/e$ Wert bestimmt und betrug ca. $16 \text{ }\mu\text{m}$.

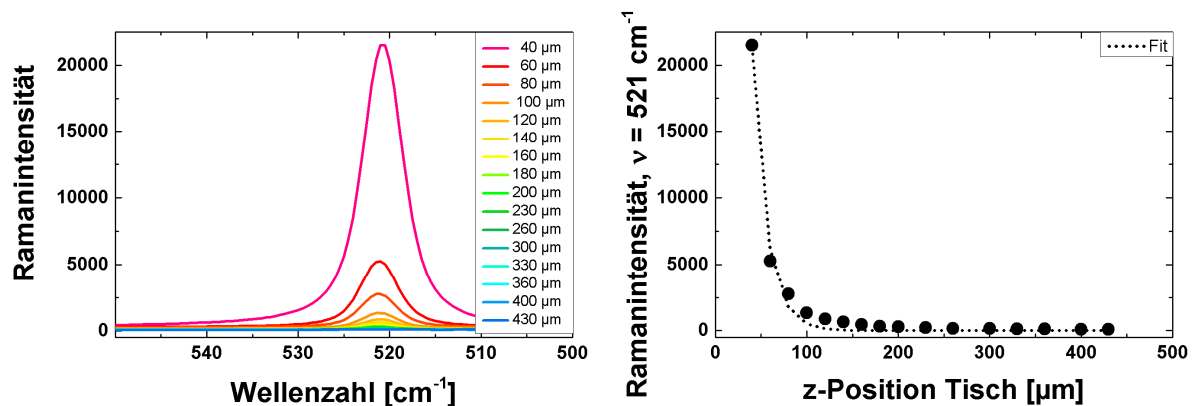


Abbildung 28: Raman-Spektren des Siliciumpeaks, $\nu = 521 \text{ cm}^{-1}$, in Abhängigkeit der z-Position des Messtischs (links) und Intensität des Siliciumpeaks in Abhängigkeit der z-Position des Messtischs (rechts).

Zur Untersuchung der Vernetzungsdichte wurden die gemessenen Spektren als Datentabelle gespeichert. Mit einer von JOHANNSMANN programmierten Software wurden die Integralverhältnisse von Imin– zu Carbonylpeak für jeden Messpunkt gebildet. Eine Übersicht der Vorgehensweise des Programms ist in Abbildung 29 dargestellt. Die Integrationsgrenzen wurden auf $1600 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ für den Iminpeak (Rot schraffiert) und $1700 - 1760 \text{ cm}^{-1}$ für den Carbonylpeak (Blau schraffiert) festgelegt.

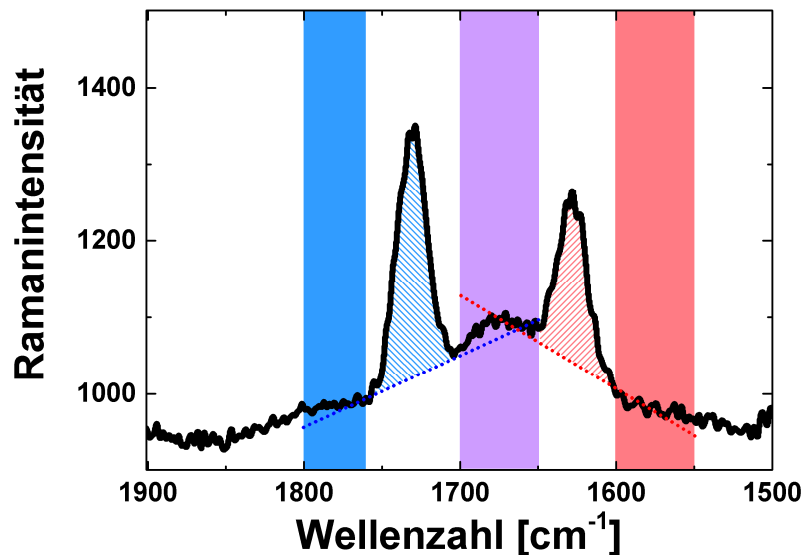


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Berechnung der Carbonyl- (blau schraffiert) und Iminpeakintegrale (rot schraffiert) aus den Raman-Spektren mit der von JOHANNSMANN programmierten Software mit Bereichen der Basislinienberechnung (blau, violett und rot).

Da die Raman-Intensität vor, zwischen und nach den Peaks nicht Null ist, wurden vor der Integration Basislinien (Rot / Blau gestrichelt) definiert. Die Werte zur Bestimmung der schrägen Basislinien lagen in den Bereichen 1550 – 1600 cm⁻¹ (Rot) und 1650 – 1700 cm⁻¹ (Violett) für den Iminpeak, sowie 1650 – 1700 cm⁻¹ (Violett) und 1760–1800 cm⁻¹ (Blau) für den Carbonylpeak. Die Basislinien wurden mittels LEVENBERG-MARQUARDT-Algorithmus bestimmt. Berechnet wurden die Peakintegrale sowie ihre Verhältnisse. Diese wurden in Abhängigkeit zur Messposition in der Probe betrachtet. Die Messmatrix konnte zuvor im Programm eingestellt werden.

4.3 Vorversuche

4.3.1 Einflüsse auf die Partikelgrößen der Polymerdispersionen

Gemäß Gleichung 3 in Kapitel 2.2.1 ist die Partikelgröße einer der Faktoren, die die PÉCLET-Zahl der Partikel beeinflussen. Mit wachsendem Partikelradius steigt deren PÉCLET-Zahl und damit die Tendenz zur vertikal heterogenen Trocknung einer Polymerdispersion.^[3] Die Partikelgröße ist über die Tensidkonzentration bei der Miniemulsionspolymerisation variierbar. Je höher die Tensidkonzentration ist, desto kleiner sind die Monomertropfen und die resultierenden Polymerpartikel.^[25] Der Einfluss der Tensidkonzentration auf den Partikelradius von Acrylatdispersionen wurde bereits von POHL näher untersucht.^[97] Es wurde ermittelt, dass der minimale Partikelradius bei der Verwendung von SDS als Tensid bereits ab einer Konzentration von 6 wt % erreicht ist. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit die Tensidkonzentration für SDS nicht höher als 6 wt % gewählt.

Im Folgenden wurden die Partikelradien von Polymerdispersionen, die neben MMA und BA auch DAAM enthielten, in Abhängigkeit von der SDS-Konzentration und der T_g bestimmt. Auf den Einsatz von AA zur zusätzlichen Stabilisierung während der Miniemulsionspolymerisation wurde bei einigen Proben verzichtet, da sie den pH-Wert beeinflusst. Um die Auswirkung der AA auf den Partikelradius und die Stabilität der Polymerdispersionen zu analysieren, wurde je T_g eine Vergleichsprobe mit AA untersucht. Außerdem wurden Polymerdispersionen mit Lutensol als Tensid charakterisiert, um zu überprüfen ob die erzielten Partikelradien und -verteilungen mit denen der SDS-haltigen Polymerdispersionen vergleichbar sind. In Abbildung 30 sind die hydrodynamischen Radien in Abhängigkeit vom Tensidgehalt für eine T_g von 20 °C (links) und von -10 °C (rechts) abgebildet. Die Fehlerbalken entsprechen der ausgegebenen Verteilungsbreite des hydrodynamischen Radius der ALV-Correlator-Software.

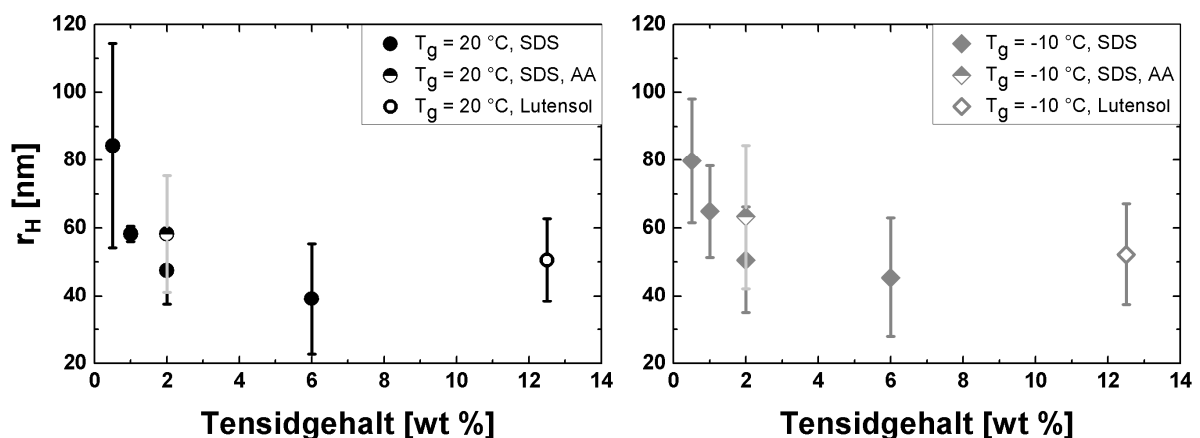


Abbildung 30: Mittlerer hydrodynamischer Partikelradius in Abhängigkeit vom Tensidgehalt, des Tensids sowie vom Zusatz von AA für die Glasübergangstemperaturen 20 °C (links) und -10 °C (rechts).

In Abbildung 30 zeigt sich, wie durch die Beobachtungen von POHL erwartet, dass der mittlere hydrodynamische Radius mit steigendem SDS-Gehalt abnimmt.^[97] Das Verhalten ist von der T_g unabhängig. Des Weiteren ist bei beiden T_g s der mittlere hydrodynamische Radius bei gleichem SDS-Gehalt größer, wenn AA in der Rezeptur enthalten war. Eine Erklärung dafür könnte die hohe Wasserlöslichkeit der AA im Gegensatz zu den anderen Monomeren sein. AA-reiche Polymersegmente befinden sich deshalb eher an der Partikeloberfläche und die Partikel quellen in Kontakt mit Wasser schwach auf.^[98] JOANICOT *et al.* beobachteten eine dadurch entstehende Zellstruktur.^[99]

Außerdem zeigt Abbildung 30, dass der Einsatz von 12.5 wt % Lutensol zu ähnlichen Partikelradien wie die Verwendung von 2 wt % SDS führt. Ursache für die wesentlich höhere Massenkonzentration zum Erreichen eines ähnlichen Partikelradius sind zum einen die wesentlich höhere molare Masse ($M_{\text{Lutensol}} = 2460 \text{ g mol}^{-1}$ ^[50], $M_{\text{SDS}} = 288 \text{ g mol}^{-1}$ ^[100]) und die auf sterischen Effekten basierende Stabilisierung des Lutensols.

Für die PÉCLET-Zahl der Partikel ist nicht nur die mittlere Partikelgröße, sondern auch die Partikelgrößenverteilung der Polymerdispersion entscheidend. Diese ist in Abhängigkeit von der Stabilisierungsart, der T_g und der AA-Anwesenheit für einen SDS-Gehalt von 2 wt % in Abbildung 31 sichtbar.

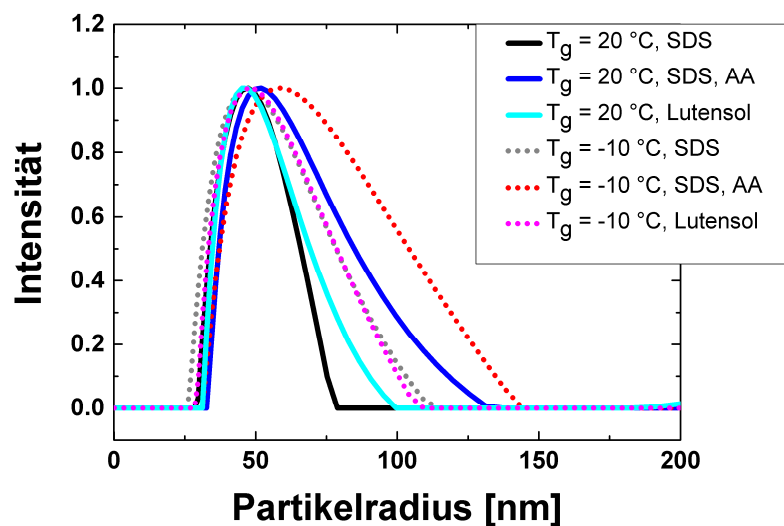


Abbildung 31: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Art des Tensids, der T_g und dem Zusatz von AA.

Aus Abbildung 31 wird deutlich, dass weder die Art des Tensids noch die T_g einen starken Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung ausübt. Allerdings führte der Einsatz von AA, neben den zuvor festgestellten erhöhten Partikelgrößen zu einer breiteren Partikelgrößenverteilung. Die hydrodynamischen Radien der Partikel mit niedrigerer T_g zeigen ebenfalls eine größere Partikelgrößenverteilung, als die der Partikel mit höherer T_g . Da Partikel mit größerem

hydrodynamischen Radius zu beobachten sind, liegt die Vermutung nahe, dass die Aggregatbildung bei Partikeln mit niedrigerer T_g stärker als bei den Partikeln mit höherer T_g ist.

Neben der Partikelgröße und der –größenverteilung ist die Stabilität der Polymerdispersionen während der Trocknung entscheidend für die Anordnung der Partikel. Sedimentation sollte im Trocknungszeitraum nicht stattfinden. Zur Untersuchung der Stabilität der Polymerdispersionen wurden die mittleren hydrodynamischen Radien sowie der Feststoffgehalt über 50 Tage beobachtet. Der Feststoffgehalt wurde über Differenzwägung ermittelt. Eine ähnliche Analyse für AA-haltige Acrylatdispersionen findet sich ebenfalls bei POHL und zeigt, dass die Dispersionen länger als 30 Tage stabil waren.^[97] Hier erfolgt die Stabilitätsanalyse für zwei unterschiedliche T_g s und im Vergleich zu AA-haltigen Polymerdispersionen. Da das Verhalten unabhängig von der T_g war, werden in Abbildung 32 nur die Ergebnisse des mittleren hydrodynamischen Radius (links) und des Feststoffgehalts (rechts) für $T_g = 20\text{ °C}$ gezeigt.

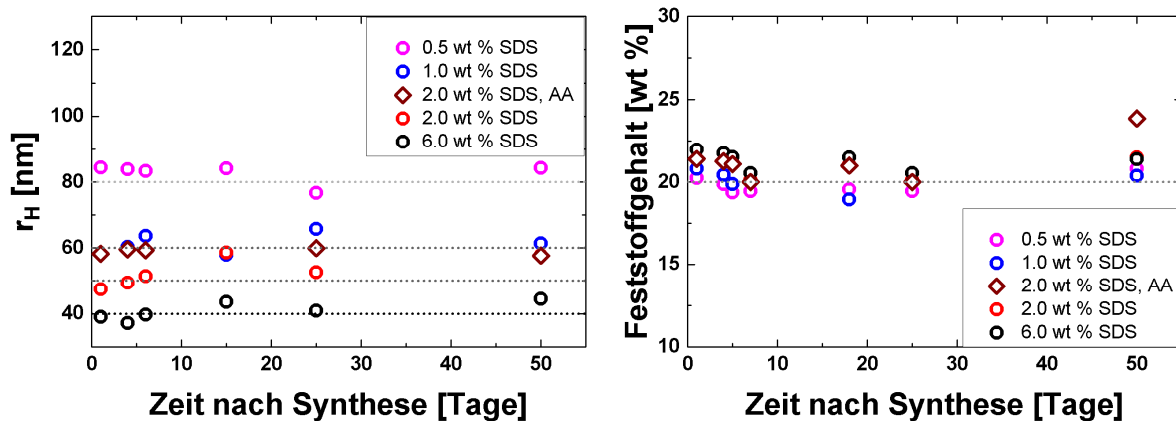


Abbildung 32: Nachweis der Stabilität der Polymerdispersionen mit SDS als Tensid und einer $T_g = 20\text{ °C}$ über DLS (links) und den Feststoffgehalt (rechts).

Bei Betrachtung von Abbildung 32 wird deutlich, dass die Polymerdispersionen sowohl einen konstanten mittleren hydrodynamischen Radius als auch einen konstanten Feststoffgehalt aufweisen. Da mit der Zeit weder der Partikelradius wuchs, noch der Feststoffgehalt sank, waren die Polymerdispersionen im beobachteten Zeitraum, unabhängig vom Tensidgehalt und damit auch unabhängig von der Partikelgröße, stabil. Zusätzlich hing das Verhalten nicht von der AA-Zugabe ab.

Über die Messungen des mittleren Partikelradius in Abhängigkeit von der Zeit konnte anhand der Mehrfachbestimmung die Standardabweichung des mittleren hydrodynamischen Radius ermittelt werden. Diese ist für beide Glasübergangstemperaturen in der folgenden Abbildung 33 zusammengefasst.

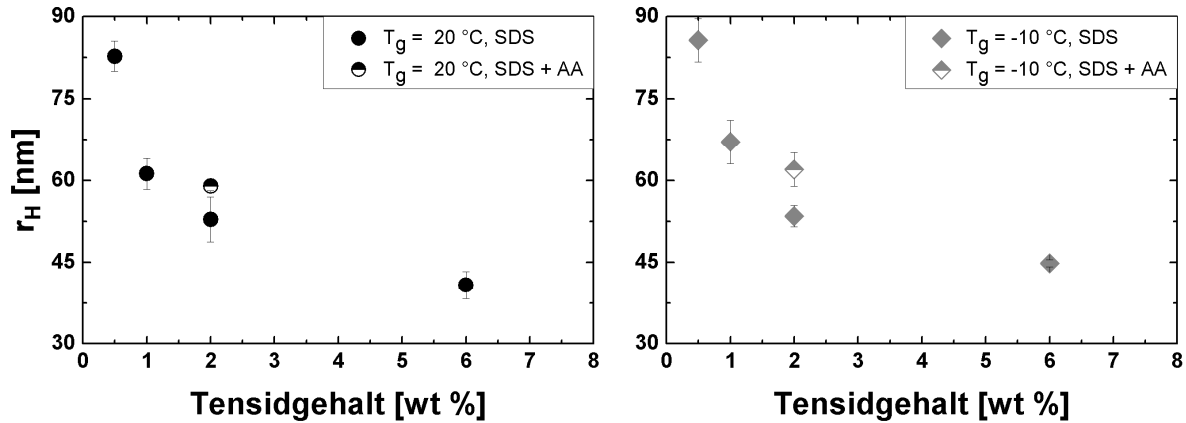


Abbildung 33: Mittelwert des mittleren hydrodynamischen Radius mit Standardabweichung für die Glasübergangstemperaturen 20 °C (links) und -10 °C (rechts).

In Abbildung 33 zeigt sich, dass die Bestimmung des mittleren hydrodynamischen Radius mit kleinen statistischen Fehlern belastet ist. Dies verdeutlicht, dass sich die Partikelgröße mit der Zeit nicht bzw. nur wenig verändert.

4.3.2 Einflüsse auf den pH-Wert von Polymerdispersionen

Die Kenntnis der pH-Werte der Polymerdispersionen ist für die Wahl eines passenden pH-Indikators wichtig. Außerdem wurde in den Arbeiten, die dieser Arbeit zugrunde liegen, die Herkunft der H_3O^+ -Ionen nicht geklärt.^[48,92] In Abbildung 34 sind die hydrodynamischen Radien der Polymerdispersionen (schwarz) und ihre pH-Werte (grau) dargestellt.

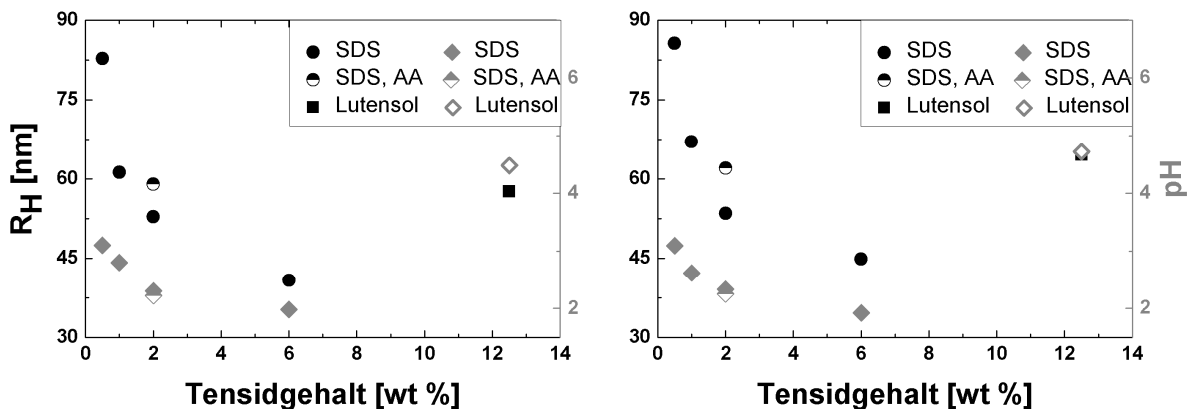


Abbildung 34: Zusammenhang des hydrodynamischen Radius (schwarz) und des pH-Werts (grau) mit dem Tensidgehalt bei Polymerdispersionen mit $T_g = 20\text{ °C}$ (links) und $T_g = -10\text{ °C}$ (rechts).

In Abbildung 34 zeigt sich, dass die Polymerdispersionen mit pH-Werten von 2 – 4.5 unmittelbar nach der Synthese nicht durch die Tensidlösung alkalisch oder neutral, sondern sauer waren. Es ist außerdem zu erkennen, dass es einen Zusammenhang des pH-Werts mit dem mittleren hydrodynamischen Radius gibt, wenn SDS als Tensid eingesetzt wurde. Abbildung 34 verdeutlicht, dass der pH-Wert der Polymerdispersionen mit Lutensol als Tensid höher liegt, als der pH-Wert von Polymerdispersionen mit SDS. Auffallend ist, dass der pH-Wert von Polymerdispersionen die AA als zusätzlichen Stabilisator enthalten, im selben pH-Bereich liegt, wie die Vergleichsdispersion ohne AA.

Um den Einfluss des Tensids auf den pH-Wert der Polymerdispersionen zu überprüfen, wurden wässrige Lösungen der Tenside in den entsprechenden Konzentrationen hergestellt und der pH-Wert gemessen. Der pH-Wert einer wässrigen 12.4 wt %-igen Lutensol Lösung betrug 6.16 und entsprach ungefähr dem pH-Wert des Reinstwassers. Der pH-Wert des Reinstwassers lag, je nach Lagerzeitraum, zwischen 5.58 und 5.99. Die pH-Werte für wässrige SDS-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration sind in Abbildung 35 zusammengefasst.

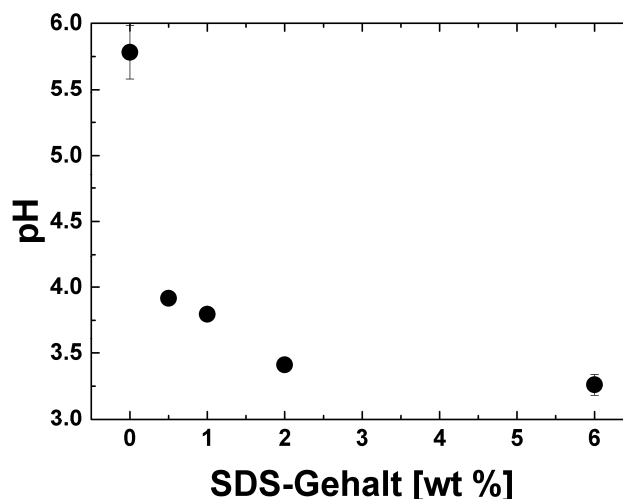


Abbildung 35: Abhängigkeit des pH-Werts wässriger SDS-Lösungen von der Konzentration. Der SDS-Gehalt ist zur Vergleichbarkeit auf die Monomermenge berechnet, die für die Miniemulsionspolymerisation eingesetzt werden würde.

In Abbildung 35 kann beobachtet werden, dass der pH-Wert des Reinstwassers höher ist, als der pH-Wert der wässrigen SDS-Lösungen. Außerdem sinkt der pH-Wert mit steigendem SDS-Gehalt. Der pH-Wert hängt damit nicht von der Größe der Polymerpartikel in der Polymerdispersion, sondern von der eingesetzten SDS-Konzentration ab. Laut Sicherheitsdatenblatt sollte der pH-Wert im Bereich 6 – 9 bei einer Konzentration von 0.01 g/mL liegen.^[101] Die hier eingesetzten Konzentrationen des SDS betrugen 0.00125 – 0.015 g/mL in Bezug auf die Wassermenge. Dies lässt vermuten, dass das SDS durch die Lagerung sauer geworden ist. Werden die pH-Werte der wässrigen Lösungen aus Abbildung 35 mit denen der

4 Teil I: Gradierung chemischer Eigenschaften

Polymerdispersionen in Abbildung 34 verglichen, lässt sich weiterhin ein geringerer pH-Wert der Polymerdispersionen als der wässrigen Lösungen feststellen. Die gemessenen pH-Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Gemessene pH-Werte der Polymerdispersionen und der entsprechend konzentrierten wässrigen Lösung.

c_{SDS} [wt %]	pH Dispersion $T_g = 20\text{ °C}$	pH Dispersion $T_g = -10\text{ °C}$	pH wässrige Lösung
0.5	3.10	3.09	3.92
1	2.80	2.62	3.80
2	2.30	2.33	3.41
6	1.98	1.92	3.26

Um im Folgenden einen Effekt der langen Lagerung des SDS zu vermeiden, wurde die Chemikalie neu bestellt und das Produkt eines anderen Herstellers ausgewählt. Der pH-Wert des Produkts betrug 7.5 – 10.5 laut Spezifikation.^[100] Bei den nachfolgenden Versuchen wurde der pH-Wert der wässrigen Phase sowohl bei der Verwendung von SDS als auch von Lutensol vor der Miniemulsionspolymerisation bestimmt. Nach der Synthese wurde der pH-Wert erneut bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen des pH-Werts sind in Abbildung 36 dargestellt. Zu beachten ist, dass diese Proben im Gegensatz zu den vorherigen, kein DAAM für eine spätere Vernetzung enthielten.

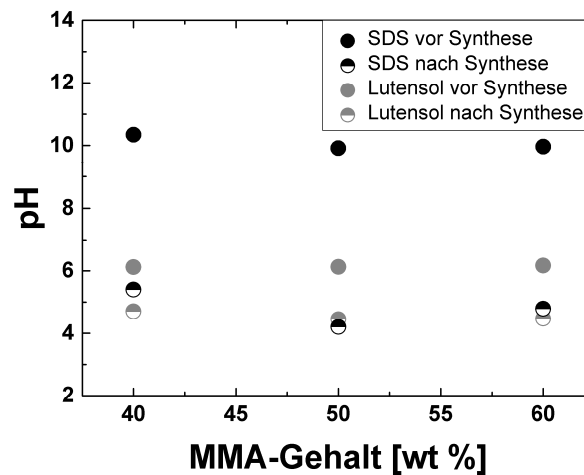


Abbildung 36: Vergleich der pH-Werte der wässrigen Phase vor und nach der Miniemulsionspolymerisation für 2.0 wt % SDS und 12.5 wt % Lutensol.

In Abbildung 36 ist zu erkennen, dass der pH-Wert der wässrigen SDS-Lösung, im Gegensatz zur vorher verwendeten und in Abbildung 35 dargestellten SDS-Lösung, im alkalischen Bereich liegt. Die SDS-Konzentration war 2.0 wt % in Bezug auf das Polymer der später synthetisierten Polymerdispersion und 0.005 g mL^{-1} in Bezug auf die wässrige Phase. Der pH-Wert wässriger Lutensollösungen befindet sich vor der Miniemulsionspolymerisation im leicht sauren Bereich. Nach der Polymersynthese ist der Unterschied der pH-Werte, der mit

SDS und Lutensol hergestellten Dispersionen, gering. Es zeigt sich keine Abhängigkeit des pH-Werts vom MMA- oder BA-Gehalt. Zusammenfassend ist die Ursache des niedrigen pH-Werts Dispersionen nicht der pH-Wert der vorgelegten Tensidlösungen allein. Allerdings hat dieser einen deutlichen Einfluss, da der pH-Wert der Polymerdispersion hier ungefähr doppelt so hoch wie bei der Synthese mit dem sauren SDS ist. Die H_3O^+ -Ionen müssen deshalb entweder während der Ultraschallbehandlung oder der Polymersynthese gebildet worden sein.

Da die pH-Einstabmesskette durch ein Kunststoffgehäuse geschützt ist, das durch organische Lösemittel bzw. die Monomere angegriffen wird, wurden die Änderungen des pH-Werts von wässrigen 2 wt %-igen SDS-Lösungen untersucht. Diese wurden unterschiedlichen Behandlungen unterworfen, die denen entsprechen, die während der Miniemulsionspolymerisation herrschen. In Tabelle 3 sind die Probenbezeichnung und die Behandlungsmethoden aufgeführt.

Tabelle 3: Übersicht der Behandlungen, denen 2 wt %-ige wässrige SDS-Lösungen ausgesetzt wurden.

Bezeichnung	Ultraschallbehandlung [min]	Wärmebehandlung
1	0	–
2	0	70 °C, 20 h
3	2	–
4	2	70 °C, 20 h

Die Messergebnisse des pH-Werts vor und nach der Behandlung der Proben aus Tabelle 3 sind in der nachfolgenden Abbildung 37 zusammengefasst. Alle Proben enthielten 0.005 g mL^{-1} SDS in Reinstwasser, was einer Polymerdispersion mit 2 wt % SDS entsprechen würde. Des Weiteren wurde Probe 2 nach der Wärmebehandlung und der Bestimmung des pH-Werts zusätzlich mit Ultraschall behandelt und der pH-Wert erneut bestimmt.

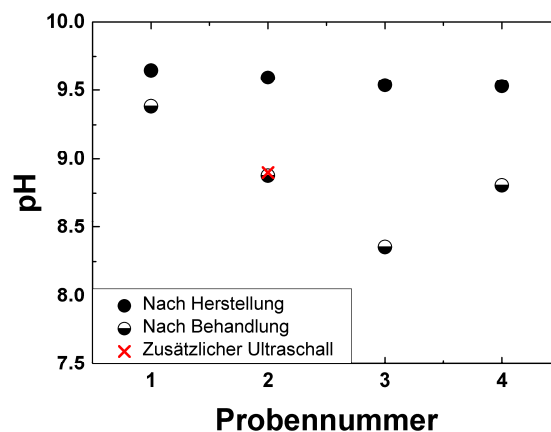


Abbildung 37: pH-Werte der in Tabelle 3 aufgeführten Proben vor (ausgefüllte Kreise) und nach der Behandlung (halb ausgefüllte Kreise) sowie einer nachträglichen Ultraschallbehandlung (rotes x).

In Abbildung 37 zeigt sich, dass der pH-Wert von SDS-Lösungen durch die 24-stündige Aufbewahrung in einem geschlossenen Gefäß leicht sinkt. Das verwendete Reinstwasser wurde zuvor nicht entgast und das Gefäß war nicht mit Schutzgas gefüllt, sodass das leichte Absinken des pH-Werts durch die Aufnahme von Kohlenstoffdioxid erklärt werden kann. Wird Probe 2 betrachtet, zeigt sich eine Senkung des pH-Werts durch eine 20-stündige Wärmebehandlung. Eine anschließende Ultraschallbehandlung zeigt keine weitere Veränderung des pH-Werts. Den stärksten Effekt auf den pH-Wert zeigt die Behandlung mit Ultraschall bei Probe 3. Die Ultraschall- und Wärmebehandlung von Probe 4 wirkt sich weniger stark auf den pH-Wert der SDS-Lösung als die alleinige Ultraschallbehandlung, aber etwas stärker als die alleinige Wärmebehandlung, aus. Die Ursache dafür könnte die Behandlungsdauer mit der Sonotrode sein. Diese wurde über eine mechanische Kurzzeituhr, mit geringer Genauigkeit eingestellt, sodass Schwankungen der Behandlungsdauer entstanden sein konnten.

Anhand der durchgeführten Experimente, in Verbindung mit vorhandenen Ergebnissen aus der Literatur, kann die Quelle der Protonen bzw. der H_3O^+ -Ionen auf zwei Phänomene zurückgeführt werden. Zum einen beeinflusst der pH-Wert der Tensidlösung bzw. der wässrigen Phase den pH-Wert der resultierenden Polymerdispersion. Besitzt das Tensid saure Eigenschaften, sinkt der pH-Wert mit steigender Tensidkonzentration. Zum anderen konnte ein Absinken des pH-Werts durch die Ultraschallbehandlung der SDS-Lösung beobachtet werden. MEAD *et al.* berichteten ebenfalls von einem sinkenden pH-Wert von Wasser durch eine Ultraschallbehandlung.^[102] Ursache für den geringeren pH-Wert waren kavitätsinduzierte Reaktionen, die auf der homolytischen Spaltung von Molekülen unter Radikalbildung basieren. Vor allem wurde eine Spaltung von Wasser in ein Wasserstoff- und ein Hydroxylradikal angenommen. Als Reaktionsprodukte wurden Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Wasserstoff (H_2), Sauerstoff (O_2), salpetrige Säure (HNO_2) und Salpetersäure (HNO_3) in Abhängigkeit vom im Wasser gelösten Gas gefunden, deren Konzentrationen mit der Ultraschallbehandlungsdauer anstiegen.^[102] Experimentell konnte der Einfluss des Ultraschalls auf die Monomere nicht überprüft werden. Aber von HOFFMANN *et al.* konnte der Abbau organischer Moleküle durch Ultraschallbehandlungen in wässrigen Lösungen festgestellt werden.^[103] Chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenole oder Ester wurden zu kurzkettigen organischen Säuren, Kohlenstoffdioxid und anorganischen Ionen zersetzt. Dies legt die Vermutung nahe, dass bei der Miniemulsionspolymerisation aus den Estern MMA und BA Carbonsäuren wie Methacrylsäure, Methansäure oder Butansäure entstanden sein könnten. Auch die Spaltung von SDS könnte zu Produkten mit Säureverhalten, wie einer Carbonsäure, schwefliger Säure oder

Schwefelsäure geführt haben, die den pH-Wert beeinflussten, sodass der pH-Wert der Polymerdispersion geringer war als der pH-Wert der wässrigen Phase vor der Synthese.

4.3.3 Vorversuche zur Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion

Ein Ziel dieser Arbeit war die Erzeugung und Untersuchung von Gradienten in der Vernetzungsdichte und damit der Härte eines Polymerfilms. Voraussetzung war die Bildung handhabbarer, vernetzter, rissfreier Polymerfilme. Um zu überprüfen, welchen Einfluss die in Kapitel 2.3.1 erläuterte Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion auf die Filmbildung hatte, wurden Polymerdispersionen mit sechs unterschiedlichen T_g s synthetisiert (siehe Kapitel 4.1.1). Anschließend wurden Polymerfilme der reinen und der mit ADH formulierten Dispersionen gebildet (siehe Kapitel 4.1.2 und 4.1.3). Im Rahmen der Bachelorarbeit von PANKOW entstandene Aufnahmen der getrockneten Polymerfilme sind in Abbildung 38 zusammengefasst.^[104] Die Polymerdispersionen enthielten verschiedene Gehalte an MMA und BA sowie 5 wt % DAAM, 1.5 wt % AA, 4 wt % HD, 1.5 wt % AIBN und 2 wt % SDS. Der Feststoffgehalt betrug 20 wt %.

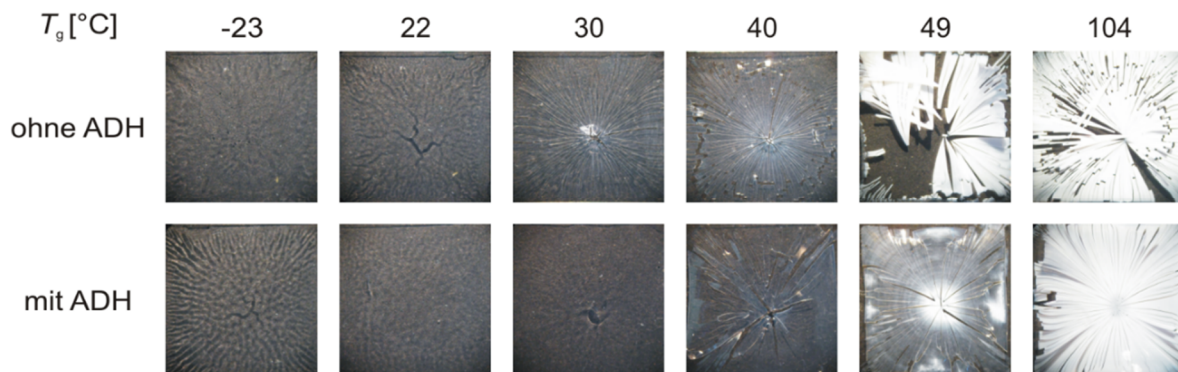


Abbildung 38: Polymerfilme aus reinen (oben) und ADH-haltigen Polymerdispersionen (unten) mit unterschiedlichen T_g s der Polymerpartikel, berechnet nach Gleichung 12. Der DAAM-Gehalt betrug 5 wt %.^[104]

Abbildung 38 zeigt Polymerfilme aus reinen Polymerdispersionen (oben), die bei Raumtemperatur getrocknet waren. Im Polymerfilm mit einer T_g von 30 °C sind deutlich Risse zu erkennen. Die Anzahl der Risse in den Polymerfilmen mit höherer T_g ist größer. Die Polymerfilme mit T_g s unterhalb von 30 °C zeigen keine Risse. Beim Polymerfilm mit einer T_g von 40 °C ist im Zentrum des Films eine Trübung zu erkennen. Die Polymerfilme mit höheren T_g s wurden nicht mehr transparent und lösten sich vom Substrat.

Die Polymerfilme aus ADH-haltigen Polymerdispersionen in Abbildung 38 zeigen keine Risse bei T_g s von -23, 22 und 30 °C. Erst der Polymerfilm mit einer T_g von 40 °C zeigte wenige ausgeprägte Risse. Die Trübung und die Tendenz zur Ablösung vom Substrat zeigen sich

ebenfalls erst bei höheren T_g s als bei Polymerfilmen ohne ADH. Die Verminderung von Rissen deutet darauf hin, dass die Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion während der Filmbildung und nicht im dispergierten Zustand abgelaufen war. Einen weiteren Beweis für eine erfolgreiche Vernetzung lieferte der Versuch, die Polymerfilme in Tetrahydrofuran (THF) aufzulösen. Die Filme aus reinen Polymerdispersionen lösten sich über Nacht vollständig auf, wohingegen sich die Filme aus ADH-haltigen Polymerdispersionen nur teilweise auflösten und aufquollen.

4.3.4 Vorversuche für IR- und Raman-Spektroskopie

Um die Vernetzung orts aufgelöst zu quantifizieren, sind zerstörungsfreie, spektroskopische Methoden geeignet. Durch die Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion entstehen Imingruppen. Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, reagieren zwei Carbonylgruppen der DAAM-Einheiten unter Wasserabspaltung mit den Hydrazingruppen des ADHs. KESSEL *et al.* nutzten IR-Spektroskopie an Modellkomponenten, um die Bildung eines Imins zu beweisen.^[10] Betrachtet wurden die Abnahme der Carbonylbande ($C=O$, $\nu = 1710\text{ cm}^{-1}$) und der, durch die Hydrazingruppe hervorgerufenen, Aminobande ($N-H$, $\nu = 1628\text{ cm}^{-1}$), sowie die Entstehung einer Iminbande ($C=N$, $\nu = 1670\text{ cm}^{-1}$). Da die hier verwendeten Polymerfilme aus mehreren Komponenten bestanden, wurden ATR-IR-Spektren von allen Ausgangschemikalien, einem Film aus einer reinen Polymerdispersion und einem Film aus einer mit ADH formulierten Polymerdispersion aufgenommen. Die Polymerdispersion besaß die gleiche Zusammensetzung, wie die Polymerdispersion mit einer T_g von 22 °C in Abbildung 38. Die Spektren sind in der nachstehenden Abbildung 39 zusammengefasst.

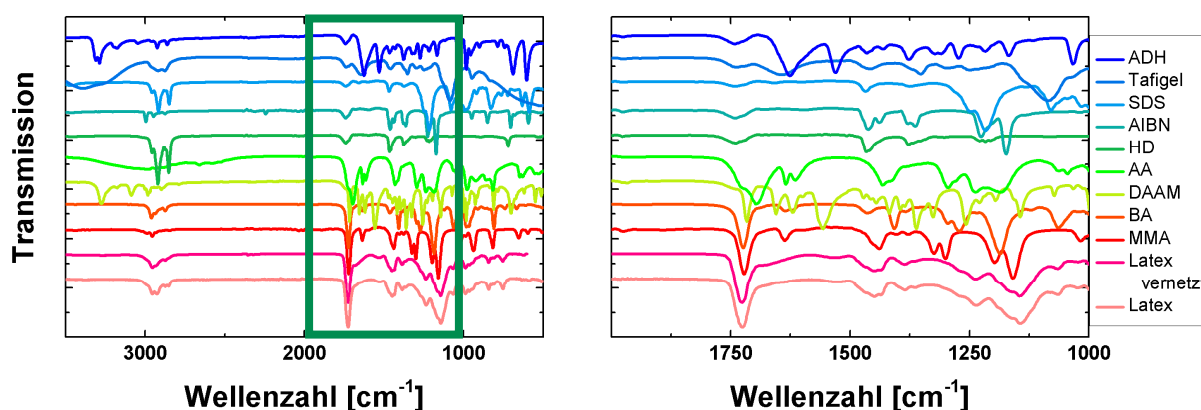


Abbildung 39: IR-Spektren der zur Synthese und zur Formulierung verwendeten Komponenten, eines reinen Polymerfilms sowie eines ADH-haltigen Polymerfilms (links). Vergrößerter Ausschnitt (rechts).

In den IR-Spektren in Abbildung 39 ist bei MMA, BA, DAAM und AA die für eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ($C=C$) charakteristische Bande bei ca. 1630 cm^{-1} zu erkennen.^[83] Die Spektren der Polymerfilme zeigen diese Bande nicht, da die Doppelbindungen der Monomere durch die Polymerisation zu Einfachbindungen umgesetzt wurden. Auch die für Stickstoff-Wasserstoff-Bindungen ($N-H$) charakteristischen Banden bei Wellenzahlen von ca. 3200 cm^{-1} und 1670 cm^{-1} , sichtbar bei DAAM, ADH und Tafigel, sind in den Spektren der Polymerfilme nicht zu beobachten.^[10,83] Im nicht vernetzten Polymerfilm war kein ADH und in beiden dargestellten Filmen kein Tafigel enthalten. Während der Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion reagiert die $N-H$ -Bindung, wie in Kapitel 2.3.1 diskutiert, zu einer Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung (Imin, $C=N$). Die Iminbande ist im Spektrum des vernetzten Polymerfilms im vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 39 (rechts) bei 1670 cm^{-1} schwach erkennbar, wird aber in der folgenden Abbildung 40 deutlicher.^[10,83] Der DAAM-Anteil betrug 5 wt % in Bezug auf den Gesamtmonomeranteil, weshalb die Signale der $N-H$ -Schwingung im Spektrum der Polymerfilme möglicherweise im Rauschen untergehen. Das Gleiche gilt für die Bande der Nitril-Bindung ($C\equiv N$) des AIBNs, die sich im IR-Spektrum um 2260 cm^{-1} zeigt.^[83] Eine wichtige Bande, die sowohl für die Monomere, als auch für die Polymerfilme beobachtet werden kann, befindet sich bei 1720 cm^{-1} und ist für die Carbonylgruppe ($C=O$) charakteristisch.^[83]

Um die Unterschiede zwischen einem nicht vernetzten und einem vernetzten Polymerfilm zu verdeutlichen, werden die IR-Spektren der Polymerfilme in der folgenden Abbildung 40 übereinander gelegt. Es handelt sich um die, an der y-Achse verschobenen Spektren, aus Abbildung 39.

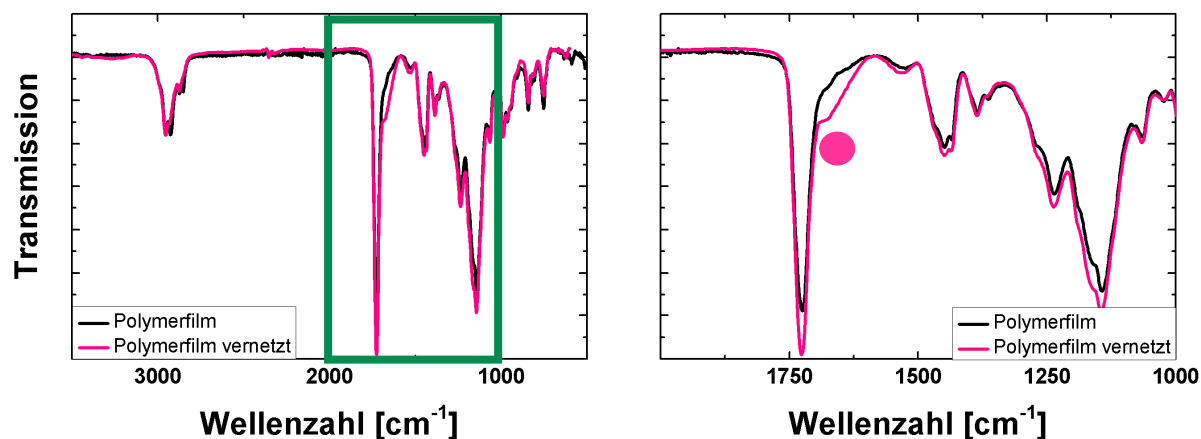


Abbildung 40: IR-Spektren eines nicht vernetzten Polymerfilms und eines vernetzten Polymerfilms (links) mit vergrößertem Ausschnitt (rechts).

Die in Abbildung 40 dargestellten IR-Spektren des nicht vernetzten und des vernetzten Polymerfilms unterscheiden sich durch die Iminbande bei 1670 cm^{-1} (pinker Punkt). Dies beweist, dass die Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion abgelaufen ist. Da sich die Iminbande als Schulter der Carbonylbande zeigt, ist die IR-Spektroskopie nicht gut für die quantitative Analyse der Vernetzungsreaktion geeignet. Eine rechnerische Lösung wurde in der Bachelorarbeit von PANKOW untersucht.^[104]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als alternative Untersuchungsmethode zur IR-Spektroskopie die Raman-Spektroskopie gewählt. Es wurden Spektren der Ausgangssubstanzen der Polymerdispersionen und Filmen aus einer reinen sowie aus einer mit ADH formulierten Polymerdispersion aufgenommen. Die Polymerdispersion besaß die gleiche Zusammensetzung, wie die für die IR-Spektroskopie verwendete Polymerdispersion. Die Raman-Spektren sind in Abbildung 41 zusammengefasst.

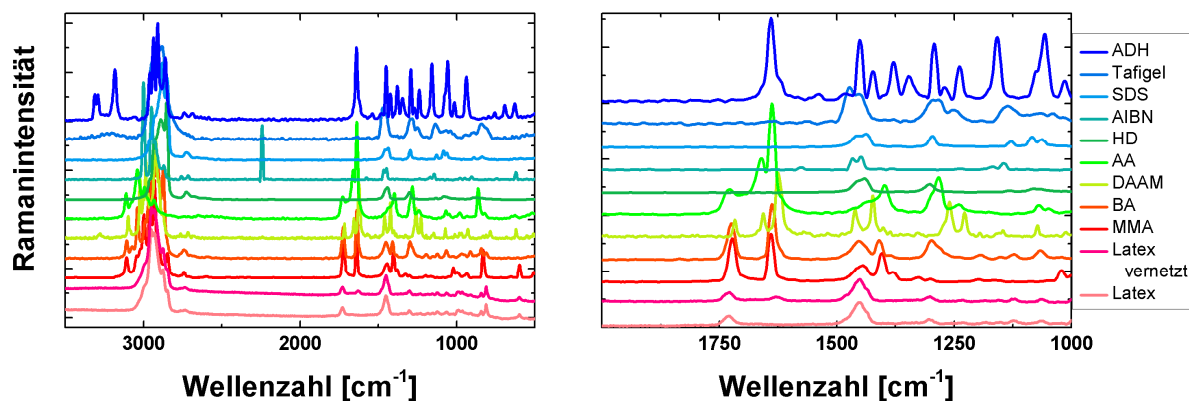


Abbildung 41: Raman-Spektren der zur Synthese und zur Formulierung verwendeten Komponenten, eines reinen Polymerfilms sowie eines ADH-haltigen Polymerfilms (links). Vergrößerter Ausschnitt (rechts).

Die Ramanspektren zeigen in Abbildung 41, wie die IR-Spektren in Abbildung 39, bei MMA, BA, DAAM und AA charakteristische Signale für die C=C-Bindung. Die Lagen von Ramanpeaks weichen in der Regel leicht von der Lage der IR-Banden ab. Die C=C-Bindung befindet sich hier bei ca. 1640 cm^{-1} . Die Peaks der C=C-Bindung der Monomere und der N-H-Bindung des ADHs um 3200 und 1620 cm^{-1} treten durch die abgelaufenen Reaktionen, wie zuvor diskutiert, nicht im Spektrum der Polymerfilme auf. Die Peaks der N-H-Bindung des DAAMs und der C≡N-Bindung des AIBNs um 2240 cm^{-1} sind auch hier durch ihren geringen Anteil am Polymer nicht im Spektrum der Filme zu beobachten. Der Iminpeak ist im Spektrum des vernetzten Polymerfilms im vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 41 (rechts) bei 1630 cm^{-1} schwach erkennbar. Der C=O-Peak kann sowohl bei den Monomeren als auch bei den Polymerfilmen bei 1730 cm^{-1} beobachtet werden, wobei die Intensität im Gegensatz zur IR-Bande gering ist.

Die durch die Zugabe von ADH als Vernetzungsmittel entstehenden Änderungen im Raman-Spektrum gehen aus der folgenden Abbildung 42 hervor. Es handelt sich um die, an der y-Achse verschobenen, Spektren aus Abbildung 41.

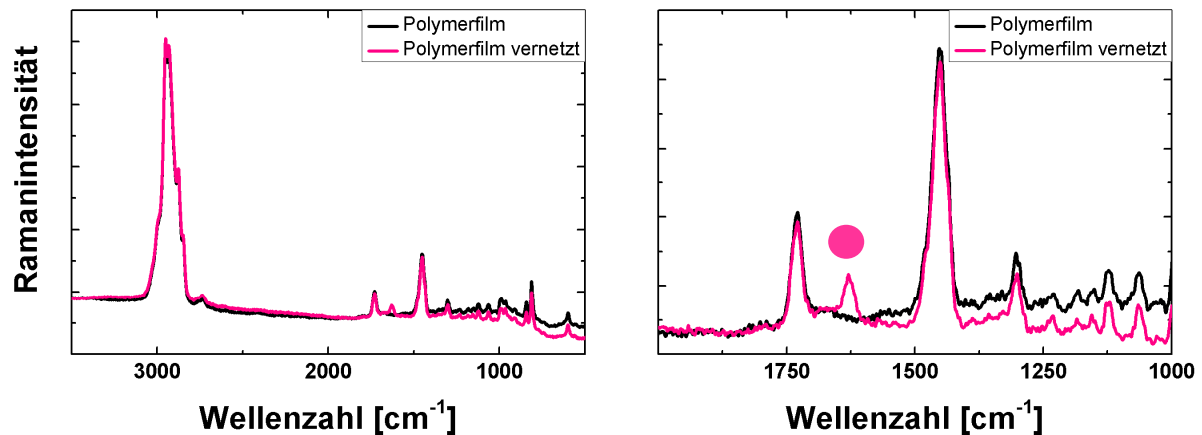


Abbildung 42: Raman-Spektren eines nicht vernetzten Polymerfilms und eines vernetzten Polymerfilms (links) mit vergrößertem Ausschnitt (rechts).

In Abbildung 42 ist der Iminpeak bei 1630 cm^{-1} (pinker Punkt) im vernetzten Polymerfilm zu erkennen. Er ist vom Carbonylpeak ($\nu = 1720\text{ cm}^{-1}$) getrennt, wobei die Basislinie zwischen den beiden Peaks nicht auf Null absinkt. Deshalb erfolgt die Auswertung der Raman-Spektren wie in Kapitel 4.2.4 erläutert.

4.4 Ergebnisse und Diskussion

4.4.1 Sichtbare pH-Gradienten in trocknenden Polymerfilmen

Unterschiedliche pH-Werte sind durch die Färbung verschiedener Indikatorfarbstoffe unmittelbar erkennbar (siehe Kapitel 3.4). Der Umschlagspunkt, an dem ein Indikator seine Farbe ändert, ist für den eingesetzten Indikator spezifisch.^[88] In der Arbeit von SCHULZ *et al.* eigneten sich Kongorot und Bromkresolgrün, um einen lateralen pH-Gradienten in trocknenden Polymerdispersionen, die einen Assoziativverdicker enthielten, durch den Farbumschlag des Indikators sichtbar zu machen.^[48,92]

Der pH-Wert von Polymerdispersionen ist, wie in Kapitel 4.3.2 diskutiert, von der Synthesemethode und dem verwendeten Tensid abhängig. Im Rahmen dieser Arbeit wurden, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von SCHULZ sicherzustellen, Polymerdispersionen mit anderen Tensiden synthetisiert. Um den pH-Gradienten unter den neuen Bedingungen sichtbar zu machen, wurden die pH-Werte der Polymerdispersionen mit Hilfe der in Kapitel 3.4 und 4.2.2 beschriebenen pH-Einstabmesskette bestimmt, eingestellt und kontrolliert. Des Weiteren wurde ein Indikator mit geeignetem Umschlagspunkt ermittelt, um die entstandenen lateralen und vertikalen Gradienten sichtbar zu machen.

4.4.1.1 pH-Gradienten in der horizontalen Ebene

Für die Untersuchung des pH-Gradienten wurden Polymerdispersionen mittels Miniemulsionspolymerisation synthetisiert (siehe Kapitel 4.1.1). Als Monomere wurden MMA und BA eingesetzt. Die Glasübergangstemperaturen des Copolymers wurden variiert. Sie wurden mittels Gleichung 12 bestimmt und betrugen –10, 4 und 20 °C. Als Tenside wurde zum einen anionisches SDS mit alkalischem pH-Wert^[100] und nichtionisches Lutensol mit nahezu neutralem pH-Wert^[50] eingesetzt. Die Polymerdispersionen wurden mit pH-sensitiven Farbstoffen versetzt (siehe Kapitel 4.1.2). Die Filmbildung erfolgte wie in Kapitel 4.1.3 erläutert.

Um den pH-Gradienten sichtbar zu machen, wurden Indikatoren mit geeignetem Umschlagspunkt ermittelt. Dazu wurde das Verhalten der in Tabelle 4 mit ihrem Umschlagspunkt aufgelisteten Indikatoren sowie einer Universalindikatorlösung untersucht. Eine Abbildung des Abgleichstreifens des Universalindikators befindet sich im Anhang in Kapitel 9.4.

Tabelle 4: Übersicht der Umschlagsbereiche der Indikatoren.^[105]

Indikator	Umschlagsbereich (pH)	Farbumschlag
Kongorot	3.0 – 5.2	blau-rot
Methylrot	4.4 – 6.2	rot-gelb
Bromthymolblau	6.0 – 7.6	gelb-blau

Die Umschlagspunkte der ausgewählten Indikatoren befinden sich, wie die pH-Werte der Polymerdispersionen, im sauren pH-Bereich. Ein entstehender pH-Gradient würde durch einen Farbumschlag sichtbar werden. In Abbildung 43 sind die Indikatorfärbungen einer Polymerdispersion zu Beginn des Trocknungsprozesses und nach Verdunstung des Wassers nach ca. 2.5 h abgebildet. Die Trocknungsbedingungen waren unkontrolliert, die Raumtemperatur betrug 22 °C, die relative Luftfeuchtigkeit 30 %. Die berechnete T_g des Polymers der abgebildeten Polymerdispersion war 4 °C. Beim Tensid handelte es sich um Lutensol. Die nach Gleichung 13 berechnete theoretische Filmdicke lag bei ca. 160 µm.

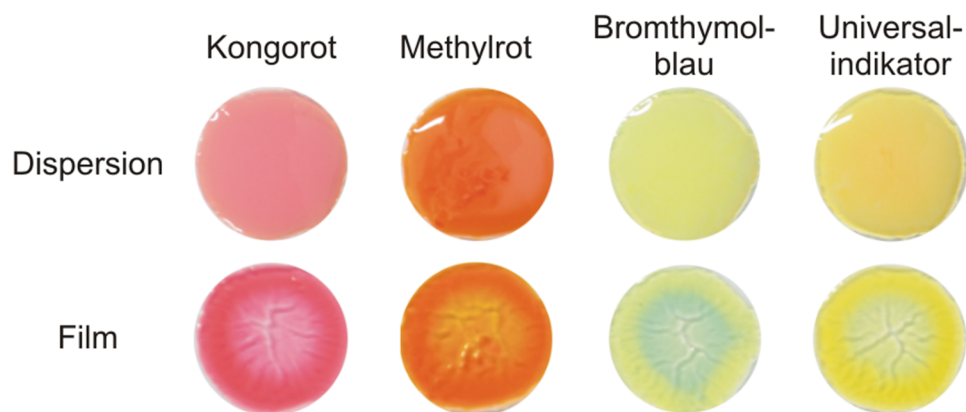


Abbildung 43: Indikatorfärbungen einer Polymerdispersion ($T_g = 4$ °C) mit Lutensol als Tensid und des resultierenden Films nach ca. 2.5 h Trocknungszeit mit ca. 160 µm Dicke.

Abbildung 43 zeigt die homogene Färbung der Polymerdispersion durch die pH-sensitiven Farbstoffe. Abhängig davon, ob der Dispersion Kongorot, Methylrot, Bromthymolblau oder Universalindikatorlösung zugesetzt wurde, ist sie rot, orange, gelb oder gelb-orange. In Bezug auf Tabelle 4 ist bei Kongorot die Farbe der Indikatorbase zu erkennen. Die anderen Indikatoren liegen in der Färbung der Indikatorsäure vor.

Bei der Betrachtung der Polymerfilme in Abbildung 43 lässt sich feststellen, dass mit Kongo- und Methylrot einfarbige Filme entstehen. Auffällig ist, dass die Farbe am Rand des Films intensiver als in der Filmmitte ist. Die Ursache für die kräftigere Färbung am Rand ist der in Kapitel 2.2.1 beschriebene Kaffeeering-Effekt. Durch diesen wird während der Trocknung

Material aus dem Zentrum zum Rand transportiert. Bromthymolblau und der Universalindikator zeigen im trockenen Polymerfilm zwei unterschiedliche Farben. Am Rand ist die Farbe der Indikatorsäure, gelb bei Bromthymolblau und orange beim Universalindikator, erkennbar. Die Färbung des Zentrums entspricht der Farbe der Indikatorbase und ist bei Bromthymolblau bläulich und beim Universalindikator grünlich. Da der Farbumschlag von Bromthymolblau am deutlichsten sichtbar war, wurde es im Folgenden bevorzugt als pH-sensitiver Farbstoff verwendet.

Ein weiteres in Abbildung 43 zu beobachtendes Ergebnis ist, dass bei der Verwendung von Lutensol als Tensid kein Assoziativverdicker eingesetzt werden musste, um den pH-Gradienten sichtbar zu machen. Bei der Arbeit von SCHULZ *et al.* zeigte sich ein Farbumschlag der Indikatoren nur in dessen Anwesenheit.^[48,92] Zur weiteren Analyse des pH-Gradienten wurde das Verhalten verschiedener Polymerdispersionen beobachtet. Variiert wurden die T_g des Polymers, das enthaltene Tensid sowie die Verdickerkonzentration bei der Verwendung von SDS. Die Polymerdispersionen wurden mit Indikator und Verdicker formuliert (siehe Kapitel 4.1.2). Der gemessene pH-Wert der in Abbildung 43 dargestellten Polymerdispersion lag nach der Synthese bei 4.5 (siehe Kapitel 4.3.2). Bei den SDS-haltigen Polymerdispersionen war nach der Synthese eine Erhöhung des pH-Werts mit Natronlauge [1 molL^{-1}] auf ca. 5.5 nötig, um einen Farbumschlag mit Bromthymolblau zu erhalten. In Tabelle 5 sind die pH-Werte der Polymerdispersionen, die nach der Synthese vorlagen und die mit Natronlauge eingestellt wurden, aufgeführt.

Tabelle 5: pH-Werte der Polymerdispersionen zur Erzeugung eines Farbumschlags von Bromthymolblau.

T_g [°C]	Tensid	pH nach Synthese	eingestellter pH
-10	SDS	5.4	–
4	SDS	4.2	5.4
20	SDS	4.8	5.7
-10	Lutensol	4.7	–
4	Lutensol	4.5	–
20	Lutensol	4.5	–

Der Grund, dass bei der Verwendung von SDS als Tensid eine Erhöhung des pH-Werts erforderlich war, könnte die notwendige Zugabe des Assoziativverdickers sein. Dieser besitzt laut Hersteller einen pH-Wert von ca. 7. Der pH-Wert der 1 %-igen wässrigen Lösung entsprach dem des Reinstwassers von ca. 5.8. Des Weiteren ist zu bedenken, dass der pH-Wert des Lösungsmediums die Viskosität des Assoziativverdickers beeinflusst.^[47] Die Viskosität einer

4 Teil I: Gradierung chemischer Eigenschaften

2 %-igen Lösung wird im pH-Bereich 4 – 8 mit ca. 260 mPas angegeben. Im pH-Bereich 4 – 2 sinkt sie laut Hersteller fast linear auf ca. 190 mPas ab.

Eine Übersicht der Einflüsse der T_g des Polymers, der Art des Tensids und der Tensid- sowie der Verdickerkonzentration auf den lateralen pH-Gradienten ist in Abbildung 44 dargestellt. Um den Gradienten durch Farbumschlag sichtbar zu machen, wurden Bromthymolblau und Universalindikator verwendet. Die nach Gleichung 13 berechnete theoretische Filmdicke betrug jeweils ca. 160 μm .

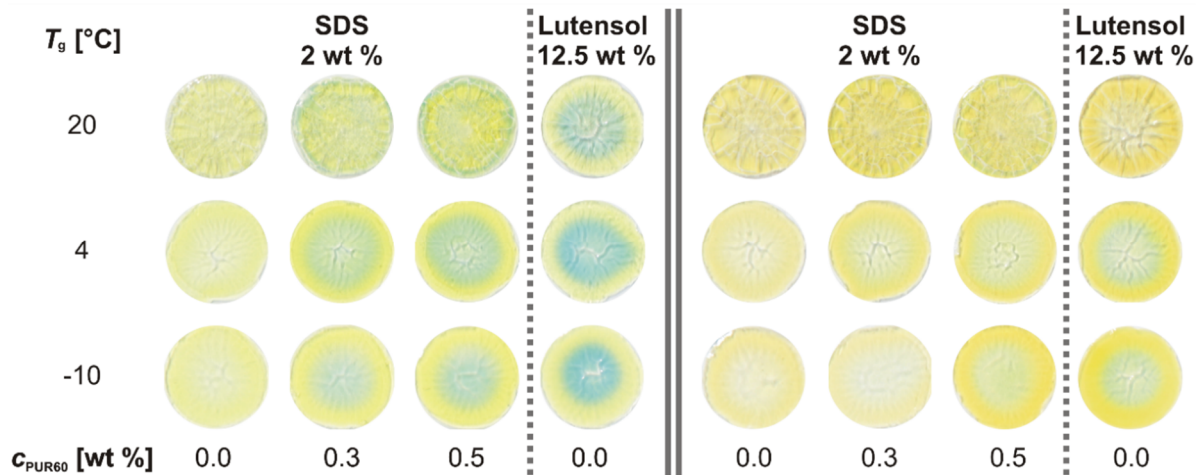


Abbildung 44: Trockene Polymerfilme mit Indikatoren: Bromthymolblau (links) und Universalindikator (rechts) in Abhängigkeit von der T_g , dem Tensid und der Verdickerkonzentration.

Bei der Analyse von Abbildung 44 wird deutlich, dass das zur Synthese der Polymerdispersion verwendete Tensid einen Einfluss auf den pH-Gradienten im trockenen Film hat. Bei der Betrachtung SDS-haltiger Proben ist erkennbar, dass Polymerdispersionen ohne zusätzlichen Verdicker keinen deutlichen Farbumschlag der pH-sensitiven Farbstoffe zeigen. Des Weiteren entsteht bei einer T_g der Polymerpartikel von 20 °C in Anwesenheit des Assoziativverdickers ein schmaler blau gefärbter Ring am Rand des Polymerfilms. Er zeigt die Farbe der Indikatorbase und deutet darauf hin, dass der pH-Wert am Rand höher als im Zentrum ist. Bei T_g s von 4 und –10 °C hat der Indikator die Farbe der Indikatorbase und damit einen höheren pH-Wert im Zentrum des Films. Es wirkt, als ob sich der pH-Gradient umkehrt, wenn sich T_T nahe der T_g der Polymerpartikel befindet. Der Effekt konnte mit Bromthymolblau besser als mit Universalindikator abgebildet werden. Diese Aussagen konnten bereits in den Arbeiten von SCHULZ bei Verwendung anderer pH-sensitiver Farbstoffe getroffen werden.^[48,92]

Die durch Abbildung 43 gewonnene Erkenntnis, dass durch den Einsatz von Lutensol als Tensid der pH-Gradient ohne den Zusatz eines Assoziativverdickers sichtbar wird, kann mittels Abbildung 44 bestätigt werden. Die Richtung des pH-Gradienten ist mit Lutensol im

untersuchten Bereich nicht von der T_g abhängig. Die Polymerfilme zeigen mit Bromthymolblau und Universalindikator eine gelbe Farbe und damit einen niedrigeren pH-Wert am Rand als im bläulich bzw. grünlich gefärbten Zentrum.

Die Voraussetzung dafür, dass sich der Indikator am Rand des Polymerfilms anders färbt als im Zentrum, ist eine inhomogene Verteilung von H_3O^+ -Ionen, sauren Spaltprodukten aus der Polymerdispersionssynthese oder des pH-sensitiven Farbstoffs selbst, da dieser alkalische Eigenschaften besitzt. Bei einer inhomogenen Verteilung der H_3O^+ -Ionen muss die Elektroneutralität erhalten bleiben. Um dies zu gewährleisten könnten einerseits negativgeladene Gegenionen im gleichen Maße inhomogen verteilt sein, wie die H_3O^+ -Ionen. Andererseits könnten andere Kationen, wie das Na^+ des SDS entgegengesetzt zu den H_3O^+ -Ionen verteilt sein. Bei den Proben mit T_g s weit unterhalb T_T lässt sich zusätzlich eine größere Filmdicke am Rand als im Zentrum beobachten. Ursache ist die in Kapitel 2.2.1 beschriebene horizontal heterogene Trocknung, der Kaffeering-Effekt. Das Strömen der wässrigen Phase nach außen transportiert Polymerpartikel und in der wässrigen Phase lösliche Moleküle zum Rand. Den Kaffeering-Effekt zeigen jedoch auch die Proben ohne Assoziativverdicker.

Die inhomogene Verteilung von H_3O^+ -Ionen, sauren Spaltprodukten oder pH-sensitiven Farbstoffen wird erst durch den Einsatz eines Assoziativverdickers oder des Lutensols erzeugt. In Kapitel 2.3.2 und Kapitel 2.3.3 werden die Strukturen des Assoziativverdickers und des Lutensols erläutert. Auf Grund des hydrophoben Schwanzes aus linearen, gesättigten Fettalkoholen und dem hydrophilen Kopf aus Polyethylenglycolketten^[50] ist die Struktur des Lutensols der Struktur eines Assoziativverdickers ähnlich. Es besitzt im Gegensatz zum Verdicker einen hydrophilen und einen, statt zwei, hydrophobe Bereiche im Molekül. Das Tensid könnte ebenfalls als Assoziativverdicker wirken. Außerdem handelt es sich bei Lutensol um ein kurzkettiges Polymer, wodurch es plastifizierende Eigenschaften besitzt. Diese wurden von ECKERSLEY und RUDIN beschrieben.^[3,106] Ein plastifizierender Effekt zeigt sich beim Vergleich der entstandenen Filme aus den Polymerdispersionen mit SDS oder Lutensol als Tensid in der oberen Zeile von Abbildung 44. Die SDS-haltigen Polymerfilme mit $T_g = 20\text{ °C}$ sind spröde und rissig, wohingegen die Lutensol-haltigen Filme faltig, aber nicht rissig sind. Der plastifizierende Effekt könnte auch die Ursache dafür sein, dass sich bei der Verwendung von Lutensol, im Gegensatz zu SDS, keine Umkehr des pH-Gradienten beobachten lässt.

Durch die Formulierung mit Assoziativverdickern entsteht in Polymerdispersionen ein Netzwerk und damit eine gelartige Struktur (siehe Kapitel 2.3.2).^[47] Um die Ursache der inhomogenen Verteilung von H_3O^+ -Ionen, sauren Spaltprodukten oder der pH-sensitiven

4 Teil I: Gradierung chemischer Eigenschaften

Farbstoffe in den formulierten Polymerdispersionen zu untersuchen, wurden sie während der Trocknung fotografiert. Für die Aufnahmen wurde eine CANON EOS 1000D verwendet, die senkrecht über der Probe angebracht war. Zu Beginn des Trocknungsvorgangs wurde ein Weißabgleich durchgeführt und anschließend mittels Fernaufnahme in festen Intervallen fotografiert. Um den Trocknungsfortschritt zu überprüfen, wurden gleichzeitig Aufnahmen einer parallel trocknenden Polymerdispersion aufgenommen, der CoCl_2 zugefügt wurde (siehe Kapitel 4.1.2). Des Weiteren wurden parallel trocknende Polymerdispersion mit einer Mischung aus KSCN und FeCl_3 formuliert, um die Verteilung der Farbigkeit zu verdeutlichen (siehe Kapitel 4.1.2). In der folgenden Abbildung 45 sind die Ergebnisse für eine Polymerdispersion mit einer T_g von 4°C und Lutensol als Tensid dargestellt. Die theoretische Filmdicke nach Gleichung 13 betrug $160\text{ }\mu\text{m}$. Der Probendurchmesser D war 12 mm . Das Experiment wurde analog mit T_g s von -10 und 20°C durchgeführt. Die Ergebnisse entsprachen denen in Abbildung 45.

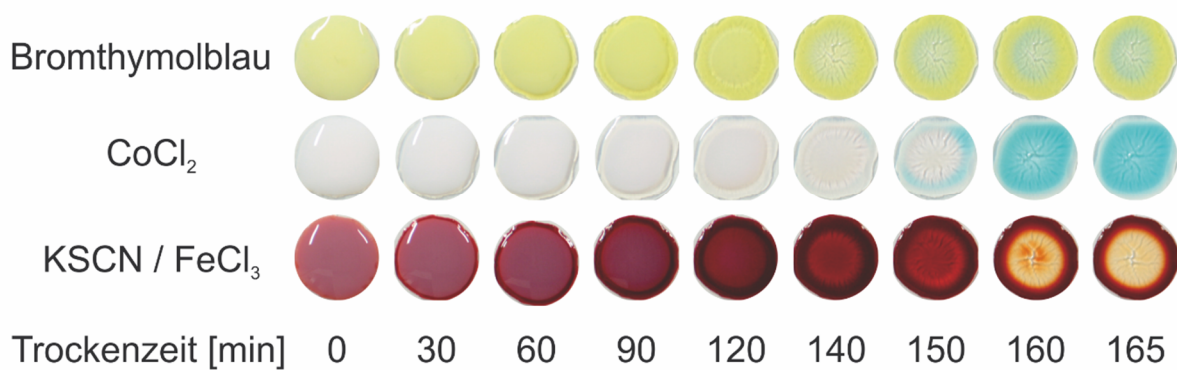


Abbildung 45: Trocknung einer Polymerdispersion ($T_g = 4^\circ\text{C}$, $D = 12\text{ mm}$, Lutensol) mit farbigen Substanzen.

In Abbildung 45 zeigen sich mehrere unterschiedliche Phänomene bei der Trocknung einer Polymerdispersion. Die Verteilung des farbgebenden Stoffs ist von der zugesetzten Substanz abhängig. In der oberen Reihe kann die Trocknung der Polymerdispersion mit Bromthymolblau als pH-sensitiven Farbstoff beobachtet werden. Es zeigt sich, dass der Farbumschlag des Indikators von gelb zu blau nicht in der flüssigen Phase, sondern erst nach der Verdunstung eines Großteils des Wassers nach ca. 140 min erfolgte.

In der darunter liegenden Reihe ist die Trocknung der Polymerdispersion mit CoCl_2 zu sehen. In wässriger Lösung bildet CoCl_2 den rosafarbenen Hexaaquacobaltat-Komplex $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.^[88] Die Färbung ist in der Polymerdispersion nicht erkennbar. Im trockenen Zustand ist es blau. In Abbildung 45 wird deutlich, dass der Film von außen nach innen trocknet. Das Wasser verlässt erst während der Partikeldeformationsphase, wenn der Polymerfilm transparent wird, den Film vollständig (siehe Kapitel 2.2). Nach einer Trocknungszeit von

140 min ist die trübe Dispersion im Zentrum des Films von einem transparenten Polymerfilm umgeben. Da keine Blaufärbung des CoCl_2 zu beobachten ist, enthält der Film noch Wasser. 10 min später ist auch das Zentrum des Films transparent, wobei sich der Rand blau gefärbt hat und damit vollständig getrocknet ist. Auffällig ist, dass der blaue Bereich von einem transparenten umgeben ist. Beim mit Bromthymolblau gefärbten Film ist nach 140 min keine flüssige Phase mehr vorhanden. Da die Dispersion zuerst aufgetragen wurde, könnte es ein Effekt der Präparation sein. SCHULZ beobachtete den Farbumschlag ebenfalls in der Partikeldeformationsphase, wenn das Wasser verdunstet war.^[92]

Die Polymerdispersion, der KSCN und FeCl_3 zugesetzt waren, war durch die Bildung von Eisenthiocyanatkomplexen blutrot (siehe Kapitel 4.1.2). Bei der Trocknung wird der Hauptanteil des farbgebenden Komplexes, im Gegensatz zum CoCl_2 , zum Rand des Films transportiert. Ein Transport von kleinen, geladenen Molekülen mit der wässrigen Phase findet statt. Der Rücktransport zum Zentrum des Films scheint durch die Strömung des Wassers gehemmt zu sein. Die Elektroneutralität ist auch hier zu beachten, sodass An- und Kationen gemeinsam transportiert werden müssen.

Um den Einfluss der Tropfengröße zu untersuchen, wird die Größe des Substrats geändert. Außerdem wird so die Strecke, die durch Diffusion der farbigen Substanzen sowie durch die Strömung der wässrigen Phase zurückgelegt werden muss, vergrößert. Die Polymerdispersionen werden, mit Bromthymolblau, CoCl_2 sowie einer Mischung aus KSCN und FeCl_3 formuliert (siehe Kapitel 4.1.2). In der folgenden Abbildung 46 sind die Ergebnisse für eine Polymerdispersion mit einer T_g des Polymers von 4°C und Lutensol als Tensid dargestellt. Die theoretische Filmdicke nach Gleichung 13 betrug $160\ \mu\text{m}$. Das Experiment wurde analog mit T_g s von -10 und 20°C durchgeführt und zeigte ähnliche Ergebnisse (siehe Anhang Kapitel 9.4 Abbildung 79 und Abbildung 80).

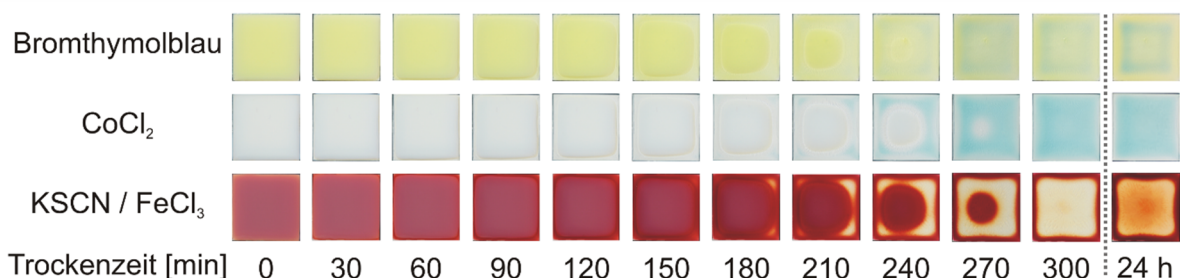


Abbildung 46: Trocknung einer Polymerdispersion ($T_g = 4^\circ\text{C}$, Lutensol) mit farbigen Substanzen. Kantenlänge Probe = 30 mm.

Wird Abbildung 46 mit Abbildung 45 verglichen, zeigt sich bei der Verwendung von Bromthymolblau als pH-sensitiven Farbstoff ein blau gefärbter Ring in der Mitte der Probe. In

diesem Bereich entspricht die Färbung des Films der Indikatorbase. Im Zentrum und am Rand ist der Film gelb gefärbt und weist die Farbe der Indikatorsäure auf. Durch die Vergrößerung des Substrats zeigt sich, dass die Position des Farbumschlags nicht auf den Mittelpunkt der Probe beschränkt ist. Hier erfolgt er in einem Bereich zwischen Rand und Mittelpunkt. Damit ist die Färbung des pH-sensitiven Farbstoffs nicht zwingend von der Filmdicke, die durch den Kaffeering-Effekt zum Zentrum hin abnimmt, abhängig. In der Arbeit von SCHULZ war, durch Variation der Menge der aufgetragenen Dispersion, der Farbumschlag ebenfalls unabhängig von der Schichtdicke des resultierenden Films.^[92] Weiterhin wird der Farbumschlag 24 Stunden nach Beginn der Trocknung deutlicher. Zu diesem Zeitpunkt sollte sich kein Wasser mehr im Film befinden und die in Kapitel 2.2.3 beschriebene Interdiffusion eingesetzt haben.

Die Ursache für den niedrigen pH-Wert am Rand wird dem Kaffeering-Effekt, der einen Flüssigkeitsstrom zum Rand erzeugt und H_3O^+ -Ionen, saure Spaltprodukte oder Farbstoffmoleküle dorthin transportiert, zugeschrieben. Der niedrige pH-Wert im Zentrum könnte durch eine zusätzliche Strömung der wässrigen Phase zum Zentrum des Films entstehen. Die Ursache des Wasserflusses in diese Richtung könnte eine Inhomogenität der Grenzflächenspannung sein, die durch eine ungleichmäßige Verteilung des Tensids und den daraus resultierenden MARANGONI-Effekt entsteht (siehe Kapitel 2.3.3).^[51,107]

Die Blaufärbung durch CoCl_2 in Abbildung 46 wirkt, abgesehen von einem schmalen transparenten Randbereich, homogen. Das nahezu gleichzeitige Einsetzen der Blaufärbung des Bromthymolblaus und des CoCl_2 ist hier deutlicher als in Abbildung 45 sichtbar. Der Farbumschlag des Indikators wird unabhängig von der Substratgröße in der Partikeldeformationsphase beobachtet.

Bei der Untersuchung der Verteilung des Eisenthiocyanatkomplexes in Abbildung 46 zeigt sich, dass der Hauptanteil der farbigen Substanz zum Rand transportiert wurde. Des Weiteren ist zu beobachten, dass der Film im Zentrum während der Trocknung transparent erscheint. Nach 24 h ist die Rotfärbung im Zentrum wieder deutlich erkennbar. Die Ursache für das Wiederauftreten der Farbe konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erklärt werden.

Obwohl die Experimente in Kapitel 4.3.2 nicht ausreichend waren, um die Träger der Säure- oder Basefunktion eindeutig zu identifizieren, zeigt der in diesem Kapitel beobachtete Farbumschlag, dass sich kleine Moleküle (H_3O^+ -Ionen / saure Spaltprodukte / Farbstoffmoleküle) unabhängig von den Polymerpartikeln verteilen können. Die Experimente mit dem Eisenthiocyanatkomplex unterstützen diese These. Durch die Bildung eines Netzwerks aus Polymerpartikeln und Verdicker bzw. nichtionischem Tensid, könnte der Fluss von kleinen

Molekülen von der Bewegung der Polymerpartikel getrennt werden. Die Konzentration der kleinen Moleküle hängt dann im getrockneten Polymerfilm von der Position ab. Bei niedrigen T_g s ist die Ursache der Strömung der wässrigen Phase zum Rand der Kaffeeering-Effekt. Kleine Moleküle werden mit dem Wasser durch die Zwischenräume des Partikelnetzwerks transportiert. Bei höheren T_g s könnte die Ursache der Strömung der wässrigen Phase zum Zentrum ein durch den Kollaps der Poren entstandener Kapillardruck sein. Die kleinen Moleküle werden mit dem stömenden Wasser zum Zentrum des Film transportiert.^[6,108]

4.4.1.2 pH-Gradienten in der vertikalen Ebene

Im vorangegangenen Kapitel 4.4.1.1 wurde der Farbumschlag von Indikatoren in trocknenden Polymerdispersionen in der horizontalen Ebene diskutiert. Neben der horizontal heterogenen Trocknung existiert, wie in Kapitel 2.2.1 diskutiert, auch vertikal heterogene Trocknung. Hier soll überprüft werden, ob bei der Trocknung von Polymerdispersionen zusätzlich ein Farbumschlag des Indikators in vertikaler Ebene beobachtet werden kann.

Auf Grund der Probenbeschaffenheit konnten keine Querschnitte von Polymerfilmen mit T_g s von -10 und 20 °C mit SDS als Tensid hergestellt werden. Die Proben mit der niedrigen T_g waren zu klebrig, die Proben mit der hohen T_g zu rissig, um sie unverändert vom Substrat abzulösen. Das gleiche Problem ergab sich für die Probe mit hoher T_g mit Lutensol als Tensid. Insgesamt wurden Querschnitte der Polymerdispersionen mit einer T_g von 4 °C unabhängig vom Tensid und einer T_g von -10 °C mit Lutensol als Tensid präpariert. Die Filmdicke der Proben betrug nach Gleichung 13 160 μm . Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 47 zusammengefasst. Die abgebildeten Querschnitte entsprechen den in Abbildung 44 links dargestellten Proben mit Bromthymolblau.

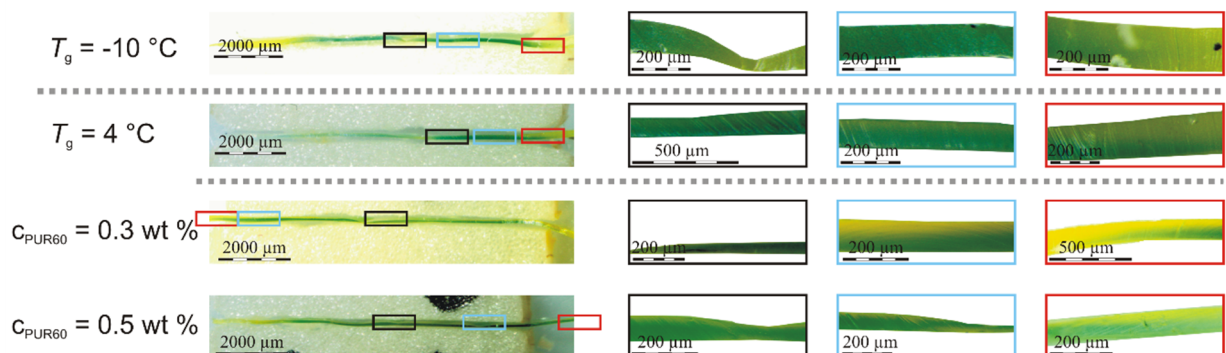


Abbildung 47: Querschnitte von Polymerfilmen mit $T_g = -10$ und 4 °C mit Lutensol als Tensid und mit $T_g = 4$ °C mit SDS als Tensid sowie 0.3 und 0.5 wt % Tafigel (links). Vergrößerungen der markierten Bereiche (rechts).

Auf der linken Seite von Abbildung 47 sind die in Holundermark eingebetteten Querschnitte der Proben abgebildet. In der rechten Hälfte sind jeweils Vergrößerungen von drei Bereichen im Film dargestellt. Diese befinden sich im Zentrum (schwarz), in der Nähe des Rands (rot) und zwischen Zentrum und Rand (blau).

Der Querschnitt der Probe mit einer T_g von -10 °C und Lutensol als Tensid zeigt, wie in horizontaler Ebene, eine Gelbfärbung am Rand und eine Blaufärbung im Zentrum des Films. In den Vergrößerungen wird erkennbar, dass der zuletzt getrocknete Bereich im Zentrum, wie der Rand, gelb gefärbt und bedingt durch den Kaffeering-Effekt sehr dünn ist. Die Gelbfärbung des Zentrums war in Abbildung 46 bei einer Probengröße von 900 mm^2 in horizontaler Ebene deutlich. Der Übergang von blau zu gelb am Rand verläuft in der vertikalen Ebene homogen. Ein vertikaler Gradient ist nicht sichtbar. Die Färbung der Polymerfilme mit einer T_g von 4 °C und Lutensol oder SDS mit zusätzlichem Verdicker entspricht in horizontaler Ebene dem Aussehen der Polymerfilme mit niedrigerer T_g . Bei Lutensol als Tensid zeigt sich ein schwacher Farbumschlag in den beiden Vergrößerungen, die dem Rand am nächsten sind. Der Polymerfilm ist unten blau und oben gelb. Im Zentrum ist der Film homogen blau. Die Polymerfilme mit SDS als Tensid sowie 0.3 und 0.5 wt % Tafigel zeigen das gleiche Verhalten, wobei es bei einem Tafigelgehalt von 0.3 wt % am deutlichsten ist. Dies zeigt, dass die Inhomogenität des pH-Werts nicht nur in horizontaler, sondern auch in vertikaler Ebene auftritt. Es deutet darauf hin, dass neben einer Strömung der wässrigen Phase parallel zum Substrat eine weitere, orthogonale Strömung existieren könnte. Die vertikale Strömung der wässrigen Phase transportiert kleine Moleküle (H_3O^+ -Ionen / saure Spaltprodukte / Farbstoffmoleküle) zur Filmoberfläche. Die vertikale Strömung könnte direkt durch die Verdunstung des Wassers an der Oberfläche entstehen. Eine weitere Ursache für die vertikale Strömung könnte, da sie nur im Randbereich der Filme zu beobachten ist, der MARANGONI-Effekt sein.^[107]

4.4.2 Gradienten der Vernetzungsdichte

In Kapitel 4.4.1 wurde gezeigt, dass sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Ebene eines Polymerfilms ein Farbumschlag eines Indikatorfarbstoffs während der Trocknung von Polymerdispersionen erzeugt werden kann. Als Ursache wurde die inhomogene Verteilung von kleinen Molekülen, wie H_3O^+ -Ionen, sauer wirkenden Spaltprodukten sowie organischer Farbstoffe durch die Entkopplung der Partikelbewegung von der Strömung der wässrigen Phase diskutiert.

Die Erzeugung eines pH-Gradienten durch eine Gradierung von H_3O^+ -Ionen oder anderen kleinen und in der wässrigen Phase frei beweglichen Molekülen könnte zur Herstellung funktional gradierter Materialien genutzt werden. Die in Kapitel 2.3.1 vorgestellte Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion könnte sowohl durch eine gradierte Verteilung des Vernetzungsmittels (ADH), als auch durch einen pH-Gradienten, da die Reaktion säurekatalysiert abläuft, zu einer ortsabhängigen Vernetzungsdichte führen. Je größer die Vernetzungsdichte an einem Punkt ist, desto härter ist der Polymerfilm. Mit einer hohen Vernetzungsdichte an der Oberfläche und einer geringen Vernetzungsdichte in Substratnähe würde die Kratzfestigkeit eines Polymerfilms verbessert ohne die Haftung zum Substrat zu verschlechtern.^[6] Zur Analyse eignen sich, durch die Entstehung einer Imin-Gruppe während der Reaktion, spektroskopische Methoden wie IR- oder Raman-Spektroskopie. Vorversuche zeigten, dass die IR-Spektroskopie im Rahmen dieser Arbeit nicht geeignet war (siehe Kapitel 4.3.4). Die Analyse in diesem Kapitel basiert ausschließlich auf Raman-Spektren.

4.4.2.1 Einfluss von Glastemperatur, Tafelkonzentration und Klima

In Kapitel 4.4.1 wurde ein Einfluss der T_g des Polymers und damit ein Einfluss der Partikelhärte auf den, mittels Verdicker erzeugten, pH-Gradienten beschrieben. Bei T_g s nahe T_T zeigten die Polymerfilme einen geringeren pH-Wert im Zentrum als am Rand des Films. Bei T_g s weit unterhalb T_T war der pH-Wert am Rand niedriger als im Zentrum des Films. Außerdem wird die Trocknungsdynamik bei der Filmbildung aus Polymerdispersionen durch die Umgebungsbedingungen beeinflusst (siehe Kapitel 2.2.1). Die Verdunstungsrate des Wassers hängt sowohl von der T_T als auch von der relativen Luftfeuchtigkeit (rF) der Umgebung ab. Durch festgelegte Trocknungsbedingungen und damit einer bestimmten Verdunstungsrate \dot{E} kann die in Gleichung 3 definierte PÉCLET-Zahl nicht nur kontrolliert, sondern auch gezielt variiert werden, um Einfluss auf vertikal heterogene Trocknung zu nehmen.

4 Teil I: Gradierung chemischer Eigenschaften

Um die Einflüsse der T_g , der c_{Tafigel} und der Trocknungsbedingungen zu untersuchen, wurden unterschiedliche Polymerdispersionen sowohl unter kontrollierten Bedingungen in einer Klimabox, als auch unter unkontrollierten Bedingungen getrocknet. Die Parameter der AA-haltigen Polymerdispersionen wurden folgendermaßen gewählt: $T_g = -10$ und 21 °C , $c_{\text{Tafigel}} = 0.0, 0.3$ und 0.5 wt \% , $H = 90\text{ }\mu\text{m}$. In der Klimabox war $T_T = 20.5\text{ °C}$ und $rF = 59\text{ \%}$. Die unkontrollierten Umgebungsbedingungen waren $T_T = 23.0\text{ °C}$ und $rF = 36\text{ \%}$. Vor dem Raman-Mapping wurden mit dem Mikroskop Aufnahmen der Polymerfilme gemacht. Diese sind in Abbildung 48 dargestellt.

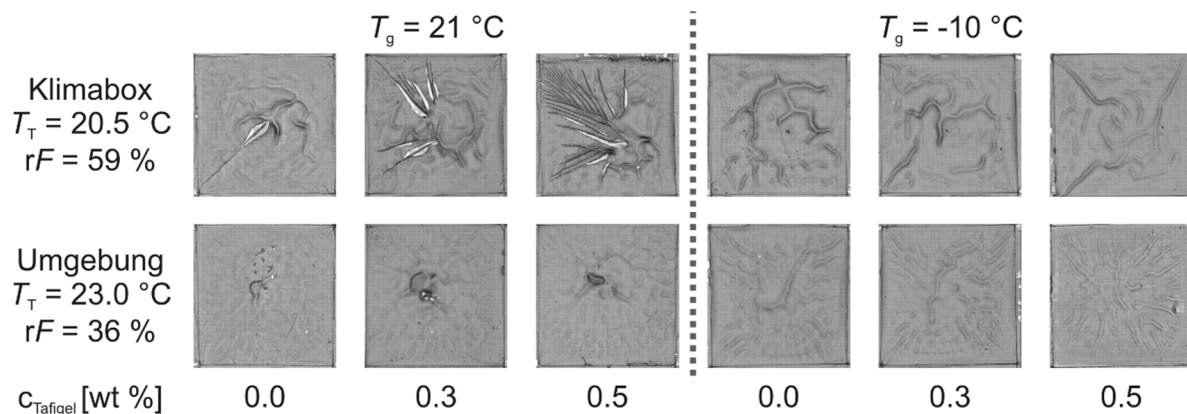


Abbildung 48: Mikroskopische Aufnahmen quadratischer AA-haltiger Polymerfilme für das Raman-Mapping, mit $T_g = 21\text{ °C}$ (links) und $T_g = -10\text{ °C}$ (rechts), $c_{\text{Tafigel}} = 0.0, 0.3$ und 0.5 wt \% , $A = 1\text{ cm}^2$, $H = 90\text{ }\mu\text{m}$, die unter kontrollierten ($T_T = 20.5\text{ °C}$, $rF = 59\text{ \%}$, oben) und unkontrollierten Bedingungen ($T_T = 23.0\text{ °C}$, $rF = 36\text{ \%}$, unten) getrockneten.

Aus Abbildung 48 geht hervor, dass der Einsatz der Klimabox bei den Polymerfilmen mit der höheren T_g zu stärkerer Rissbildung führt als die Trocknung in unkontrollierter Umgebung. Bei den Polymerfilmen mit der niedrigeren T_g kann eine stärkere Faltenbildung in der Klimabox als außerhalb dieser beobachtet werden. Die stärkere Ausprägung der Filmdefekte ist auf den Einsatz des Ventilators in der Klimabox und weitere in Kapitel 4.1.3 beschriebene präparative Probleme zurückzuführen. Deshalb wurde die Klimabox im Folgenden nicht zur Variation der Trocknungsbedingungen eingesetzt.

Das Raman-Mapping wurde nach dem in Abbildung 27 A dargestellten Schema in einer 5×5 Matrix durchgeführt. Es wurden Raman-Spektren sowohl für die unter kontrollierten, als auch unter unkontrollierten Bedingungen getrockneten Polymerfilme aufgenommen. Das Integralverhältnis der Ramanpeaks $N=C / C=O$ wurde, wie in Kapitel 4.2.4 erläutert, bestimmt und ist ein Indikator für die Vernetzungsdichte (siehe Kapitel 2.3.1). Je intensiver der Iminpeak im Vergleich zum Carbonylpeak ist, desto größer ist der Zahlenwert des Integralverhältnisses und desto mehr Vernetzungspunkte gibt es. Das Integralverhältnis der Ramanpeaks $N=C / C=O$

4 Teil I: Gradierung chemischer Eigenschaften

wird im Folgenden als Vernetzungsdichte bezeichnet. Die Werte der Vernetzungsdichte wurden über der Messposition aufgetragen. Die Ergebnisse der Polymerfilme mit $T_g = 21\text{ °C}$ sind in Abbildung 49 zusammengefasst.

Klimabox

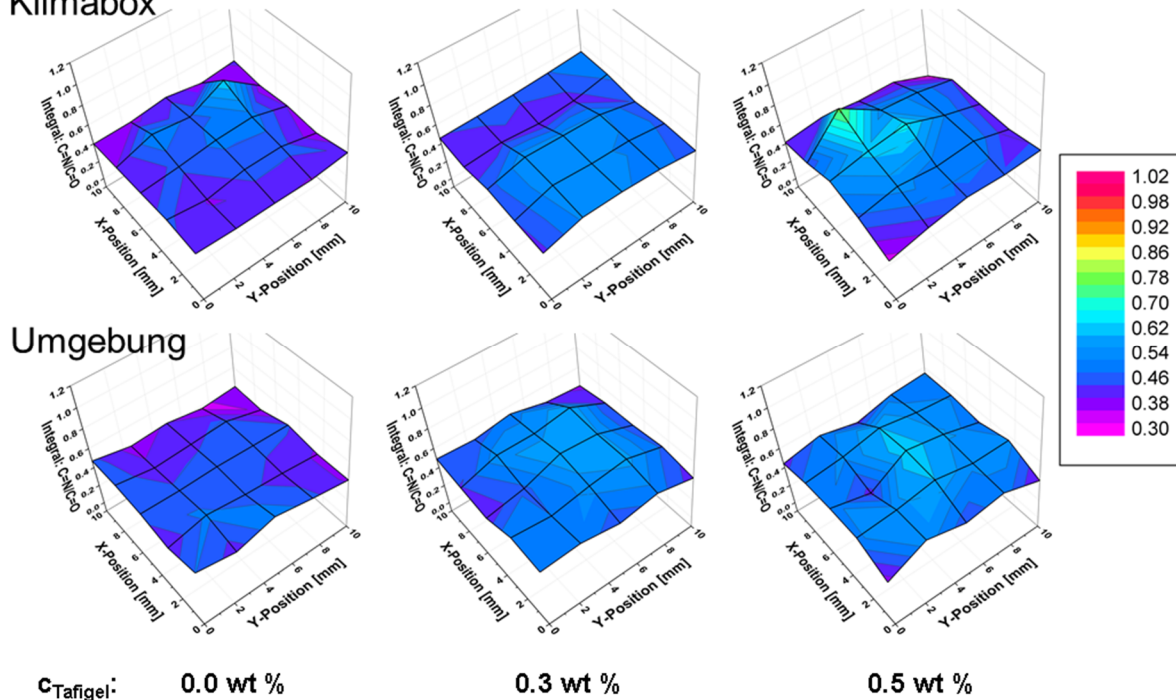


Abbildung 49: Ergebnisse des 5×5 Matrix-Raman-Mappings der AA-haltigen Polymerfilme aus Abbildung 48 mit $T_g = 21\text{ °C}$, $c_{\text{Tafigel}} = 0.0, 0.3$ und 0.5 wt \% , $A = 1\text{ cm}^2$, $H = 90\text{ }\mu\text{m}$, unter kontrollierten ($T_T = 20.5\text{ °C}$, $rF = 59\text{ \%}$, oben) und unkontrollierten Trocknungsbedingungen ($T_T = 23.0\text{ °C}$, $rF = 36\text{ \%}$, unten) getrocknet. Das Maximum der Vernetzungsdichte erscheint im Zentrum.

In Abbildung 49 ist zu sehen, dass die Vernetzungsdichte bei allen Polymerfilmen direkt am Rand niedriger als im Mittelpunkt ist. Bei mit Tafigel formulierten Proben nehmen die Werte zur Mitte deutlicher zu, als wenn kein Tafigel enthalten war. Mit steigender Tafigelkonzentration ist die Differenz der niedrigen Werte am Rand zu den Maximalwerten im Zentrum, die laterale Gradierung, größer. Wurden die Filme in der Klimabox getrocknet, zeigen sowohl der Film ohne als auch der Film mit 0.5 wt \% Tafigel jeweils an einem Messpunkt einen erhöhten Wert. Dieser lässt sich dadurch erklären, dass die Trocknung nicht gleichmäßig von außen nach innen erfolgte. Durch den Ventilator gab es einen Luftstrom über den Proben, wodurch die Trocknung nicht zentrosymmetrisch verlief. Der Luftstrom verursachte ebenfalls die Rissstruktur in Abbildung 48. Eine starke Abweichung der Ergebnisse zwischen kontrolliert und unkontrolliert getrockneten Polymerfilmen ist in Abbildung 49 allerdings nicht zu beobachten.

Die zur Mitte des Films zunehmende Vernetzungsdichte in Abbildung 49 deutet darauf hin, dass eine Strömung von H_3O^+ -Ionen oder des Vernetzungsmittels mit der wässrigen Phase zum

Zentrum stattfand. Die erhöhte H_3O^+ -Ionenkonzentration im Zentrum beobachteten SCHULZ *et al.* durch die Färbung von Indikatorfarbstoffen.^[48,92] Im Rahmen dieser Arbeit wurden ähnliche Verläufe der Indikatorfärbung für AA-freie Polymerfilme erhalten (siehe Kapitel 4.4.1.1, Abbildung 44). Ist der pH-Wert im Zentrum des Films während der Trocknung niedrig bzw. die H_3O^+ -Ionenkonzentration hoch, läuft die säurekatalysierte Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion im Zentrum bevorzugt ab. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 4.4.1 diskutierten Elektroneutralität ist eine, von der Strömung der wässrigen Phase hervorgerufene, Konzentrationserhöhung des kleinen wasserlöslichen Vernetzermoleküls ADH im Zentrum des Polymerfilms wahrscheinlicher.

Die mittels Raman-Mapping ermittelten Vernetzungsdichten der in Abbildung 48 rechts dargestellten Polymerfilme mit einer T_g von -10 °C sind in Abbildung 50 zusammengefasst.

Klimabox

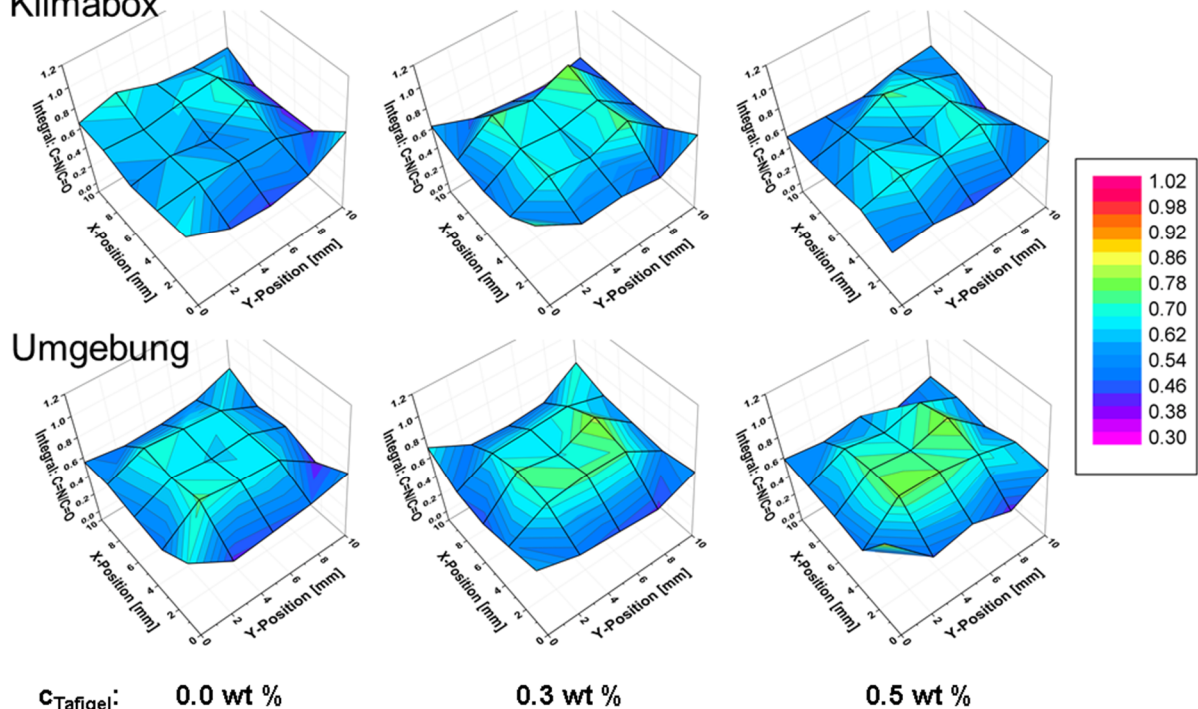


Abbildung 50: Ergebnisse des 5×5 Matrix-Raman-Mappings der AA-haltigen Polymerfilme aus Abbildung 48 mit $T_g = -10\text{ °C}$, $c_{\text{Tafigel}} = 0.0, 0.3$ und 0.5 wt \% , $A = 1\text{ cm}^2$, $H = 90\text{ }\mu\text{m}$, unter kontrolliertem ($T_T = 20.5\text{ °C}$, $rF = 59\text{ \%}$, oben) und unkontrolliertem Klima ($T_T = 23.0\text{ °C}$, $rF = 36\text{ \%}$, unten) getrocknet. Die Maxima der Vernetzungsdichte liegen zwischen Rand und Mittelpunkt und bilden eine Ringstruktur.

Die Vernetzungsdichten sind am Rand der Polymerfilme in Abbildung 50, außer in den Ecken, niedriger als im Zentrum. Die Werte im Mittelpunkt haben bei allen Proben einen geringeren Wert als die umliegenden Messpunkte. Die Maximalwerte der Vernetzungsdichte befinden sich an den Messpunkten zwischen Mittelpunkt und Rand. Die Unterscheidung von drei Bereichen ist im Einklang mit den in Abbildung 46 und Abbildung 47 beobachteten

Farbstrukturen. Die Farben am Rand und im Mittelpunkt des Polymerfilms sind gleich. Im Gegensatz dazu ist der Bereich dazwischen anders gefärbt. Die laterale Gradierung in Abbildung 50 wird mit steigender c_{Tafigel} größer und ist von den Umgebungsbedingungen unabhängig.

Die Vernetzungsdichten in Abbildung 50 sind im Mittelpunkt und am Rand des Films weniger dicht als im Bereich dazwischen. Dies würde bedeuten, dass eine, nicht bis zum Rand durchgehende, Strömung der H_3O^+ -Ionen oder des ADHs stattgefunden hat. Wird davon ausgegangen, dass die Vernetzungsdichte vom Gradienten des pH-Werts abhängt, widerspricht die niedrigere Vernetzungsdichte am Rand den Erwartungen. Von SCHULZ wurde für AA-haltige und in Kapitel 4.4.1.1 wurde für AA-freie Polymerfilme ein niedrigerer pH-Wert am Rand als in der Mitte beobachtet.^[48,92] Dadurch hätte die säurekatalysierte Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion bevorzugt am Rand ablaufen müssen. Es wird somit deutlich, dass die Vernetzungsdichte vom Konzentrationsgradienten des Vernetzungsmittels abhängt.

4.4.2.2 Einfluss des Probenalters und der Messmatrix

Da die Messung mehrerer Raman-Spektren beim Raman-Mapping je nach Anzahl der Messpunkte zeitintensiv ist, sollte das Verhalten der Proben nach längerer Lagerung untersucht werden. Außerdem sollte ermittelt werden, ob eine Matrix mit größerer Messpunktanzahl eine andere Verteilung der Vernetzungsdichte zeigt. Deshalb wurden die Proben mit der höchsten Tafigelkonzentration (0.5 wt %) aus Abbildung 48, die unter unkontrollierten Bedingungen getrocknet waren, nach 70 Tagen erneut untersucht. Die Ergebnisse des Raman-Mappings nach der Synthese aus Abbildung 49 und Abbildung 50 sowie die Ergebnisse der gealterten Proben für $T_g = 21$ und -10 °C sind in Abbildung 51 dargestellt. Die Raman-Spektren der gealterten Probe wurden mit einer 10×10 Matrix wie in Abbildung 27 C dargestellt aufgenommen. Für die Probe mit $T_g = 21$ °C wurden zusätzlich Raman-Spektren in einer 5×5 Matrix gemessen.

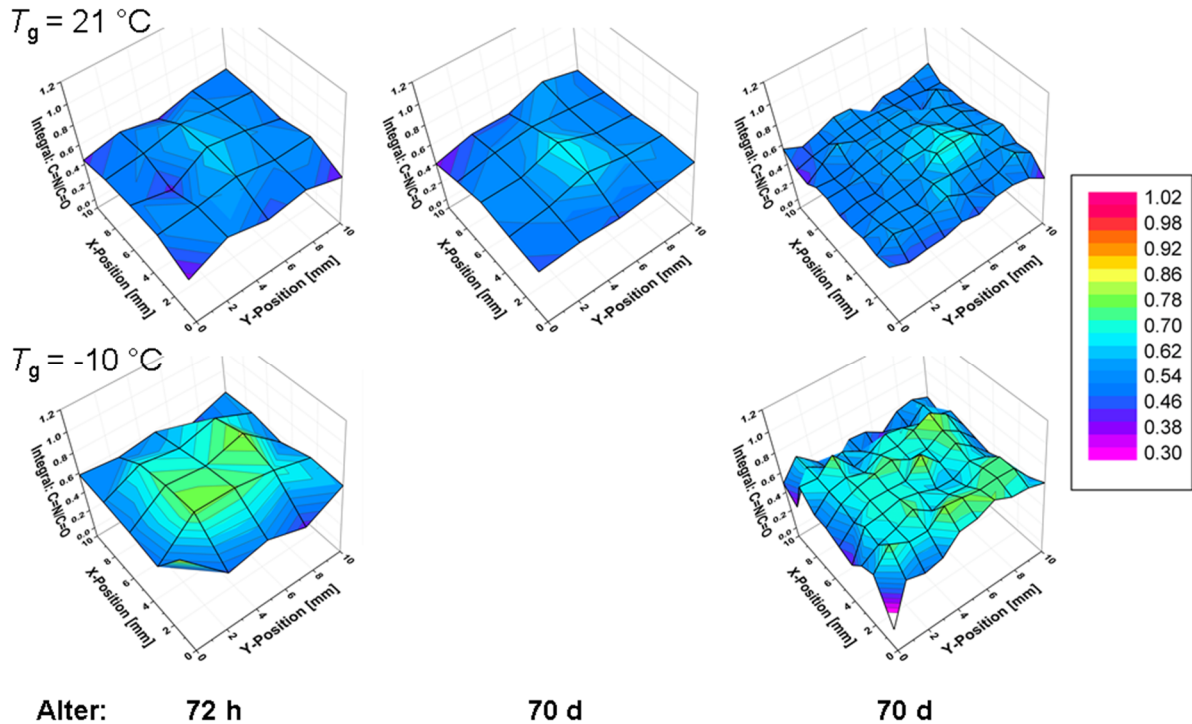


Abbildung 51: Ergebnisse des 5×5 und 10×10 Matrix-Raman-Mappings der Proben mit $T_g = -10$ (unten) und 21 °C (oben), $c_{\text{Tafigel}} = 0,5\text{ wt \%}$, $H = 90\text{ }\mu\text{m}$ und $A = 1\text{ cm}^2$ aus Abbildung 48, 72 h und 70 Tage nach der Synthese. Unkontrollierte Trocknungsbedingungen mit $T_T = 23\text{ °C}$, $rF = 35,5\text{ \%}$.

In Abbildung 51 ist 70 Tage nach der Probenherstellung keine bedeutende Änderung der Verteilung der Vernetzungsdichte bei einer T_g von 21 °C und einer 5×5 Messmatrix zu erkennen. Das Verschwinden des Minimums in der Nähe des Mittelpunkts ist auf zwei Ursachen zurückzuführen. Zum einen war eine leichte Verschiebung der Messpositionen bei der Aufnahme der Raman-Spektren zwischen der ersten und zweiten Messung möglich. Zum anderen konnte bei der ersten Messung des Raman-Spektrums an diesem Punkt ein Fremdkörper, wie Staub, vorhanden gewesen sein, der zum Zeitpunkt der zweiten Messung nicht mehr an dieser Position war. Die Messung mit der 10×10 Matrix liefert ein ähnliches, detaillierteres Ergebnis wie die Messung mit der 5×5 Matrix. Die Betrachtung der Probe mit $T_g = -10\text{ °C}$ in Abbildung 51 führt zu einem analogen Resultat. Die Vernetzungsdichten bleiben in einem gleichen Verhältnis. Dies deutet darauf hin, dass sich die Vernetzungsdichte nicht uneinheitlich veränderte. Das Resultat der Messung war vom Zeitpunkt unabhängig. Der Zustand der Probe wurde eingefroren. Zusätzlich ist bereits eine 5×5 Matrix dazu in der Lage eine Übersicht der Verteilung der Vernetzungsdichte widerzuspiegeln. Nur in den Ecken der Proben mit der niedrigen T_g waren die Vernetzungsdichten uneinheitlich. Zusätzlich waren die erhöhten Werte der Vernetzungsdichte schwer zu interpretieren und auf die Trocknung der Polymerdispersionen von außen nach innen zurückzuführen. Die Ursache für die außen beginnende Trocknung, ist die höhere Verdunstungsrate des Wassers am Rand (siehe

Kapitel 2.2.1). Bei quadratischer Geometrie ist die Verdunstungsrate in den Ecken am höchsten, wodurch die trocknenden Polymerdispersionen mit der Zeit eine kreisförmige Geometrie erhalten. Um schwer zu interpretierende Strömungsvorgänge zu vermeiden, wurden die folgenden Versuche in runder Geometrie durchgeführt.

4.4.2.3 Einfluss der Klebebandbarriere

Um Polymerfilme in einer definierten Geometrie mit festgelegten Abmessungen herzustellen, wurden kreisförmige Schablonen mit einem Durchmesser D von 12 mm mit Klebeband angefertigt (siehe Kapitel 4.1.3). Ein Einfluss der Klebebandbarriere sowohl auf den Kontaktwinkel zwischen Polymerdispersion und Substrat als auch auf die Dynamik der Kontaktlinie ist denkbar. Sie wird im weiteren Verlauf mit Barriere abgekürzt. Um die Auswirkung der Barriere zu untersuchen, wurden 10 Raman-Spektren, vergleichbar mit dem Schema in Abbildung 27 D, entlang des Durchmessers aufgenommen. Um zusätzlich eine statistische Untersuchung durchführen zu können, wurden jeweils 10 weitere Spektren auf zwei zum gewählten Durchmesser parallelen Geraden gemessen und der Mittelwert sowie die Standardabweichung bestimmt. Die Parameter der runden Probe waren $T_g = -10\text{ °C}$, $c_{\text{Tafel}} = 0.5\text{ wt \%}$, $H = 80\text{ }\mu\text{m}$, und $D = 12\text{ mm}$ bei unkontrollierter Trocknung mit $T_T = 22\text{ °C}$ und $rF = 65\text{ \%}$. Die Vernetzungsdichte ist in Abbildung 52 veranschaulicht. Die statistische Untersuchung wird im Detail für die Probe mit Barriere (links) gezeigt. Außerdem werden die Mittelwerte der Probe mit und ohne Barriere (rechts) verglichen. Bei der Probe ohne Barriere befand sich eine Schablone unter dem Objektträger, sodass die Probe trotzdem in einem definierten Bereich aufgetragen werden konnte. Die Graphen im rechten Teil der Abbildung 52 wurden aus Darstellungszwecken an der y-Achse verschoben. Die Länge der y-Achse und die Einteilung der Intervalle sind wie in der linken Abbildung gewählt.

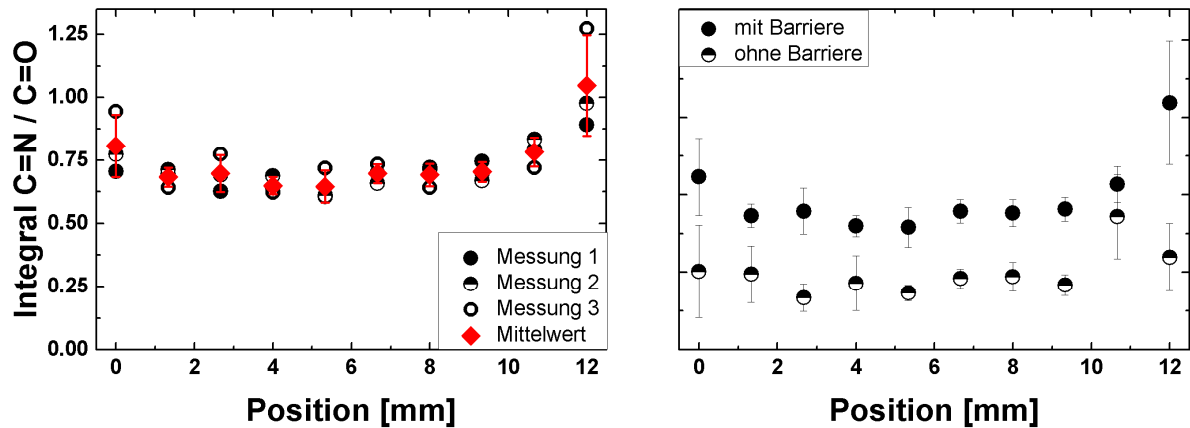


Abbildung 52: Ergebnisse des linearen Raman-Mappings der runden Proben mit $T_g = -10\text{ °C}$, $c_{\text{Tafigel}} = 0.5\text{ wt \%}$, $H = 80\text{ }\mu\text{m}$ und $A = 1.13\text{ cm}^2$ mit Barriere (links) mit unkontrollierten Trocknungsbedingungen $T_T = 22\text{ °C}$, $rF = 65\text{ \%}$. Vergleich der Mittelwerte mit und ohne Barriere (rechts).

Die Messungen über dem Probendurchmesser und über zwei dazu parallelen Geraden in Abbildung 52 (links) zeigen einen ähnlichen Verlauf der Vernetzungsdichte. Die Standardabweichung ist bei den Messpunkten direkt am Rand höher als bei den anderen Messpunkten. Insgesamt zeigt sich ein Verlauf einer zunehmenden Vernetzungsdichte zum Rand. Dies entspricht den Erwartungen, die bei niedrigen T_g s auf einer höheren H_3O^+ -Ionenkonzentration am Rand als im Zentrum der Probe basieren (siehe Kapitel 4.4.1).

Der Verlauf der Mittelwerte der Vernetzungsdichte der Probe mit und ohne Barriere in Abbildung 52 (rechts) ist ähnlich. Der Polymerfilm ohne Barriere zeigt in der Nähe des Rands einen Abfall. Niedrigere Vernetzungsdichten direkt am Rand konnten ebenfalls in Abbildung 50 und Abbildung 51 beobachtet werden. Eine Erklärung für die unterschiedlichen Verläufe der Vernetzungsdichte am Rand ist, dass der erste bzw. der letzte Messpunkt der Proben in uneinheitlichem Abstand zur Probengrenze gemessen sein konnten. Aus diesem Grund wurden im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Linien der Messpunkte so über den Polymerfilm gelegt, dass mindestens der erste und der letzte Messpunkt auf der Barriere lagen. Da sich die Ergebnisse in Abbildung 52 (rechts) sehr ähnlich sind und die Barriere keinen bedeutsamen Einfluss auf die Trocknungsdynamik ausübte, wurden im Folgenden zur Sicherstellung der Filmgeometrie die Filme wie zuvor mit Barriere gebildet.

4.4.2.4 Einfluss der Acrylsäure

Im Rahmen dieser Arbeit war es erforderlich, den Ursprung des niedrigen pH-Werts zu identifizieren. Viele Rezepturen für Polyacrylatdispersionen enthalten zur zusätzlichen Stabilisierung einen geringen Anteil an AA.^[109] Um AA als Protonenquelle auszuschließen, wurden auch Polymerdispersionen ohne AA zur zusätzlichen Stabilisierung hergestellt. Bei den

4 Teil I: Gradierung chemischer Eigenschaften

Untersuchungen des pH-Werts stellte sich heraus, dass nicht nur die Verwendung von AA allein den niedrigen pH-Wert verursachte (siehe Kapitel 4.3.2). Vernetzte Polymerfilme wurden sowohl aus AA-freien, als auch aus AA-haltigen Polymerdispersionen hergestellt, um den Einfluss der AA zu untersuchen. Das Raman-Mapping zur Ermittlung der Vernetzungsdichte erfolgte zunächst nach der in Abbildung 27 C dargestellten 10×10 Matrix. Die Raman-Spektren wurden gemäß Kapitel 4.2.4 ausgewertet.

Die Parameter der runden Proben waren $T_g = 21\text{ °C}$, $c_{\text{Tafigel}} = 0.0, 0.3$ und 0.5 wt \% , $H = 80\text{ }\mu\text{m}$, $D = 12\text{ mm}$. Die Trocknung fand unter unkontrollierten Bedingungen mit $T_T = 22\text{ °C}$ und $rF = 44\text{ \%}$ statt. Die Vernetzungsdichten sind für AA-haltige (oben) und AA-freie (unten) Polymerfilme in Abbildung 53 zusammengefasst.

mit AA

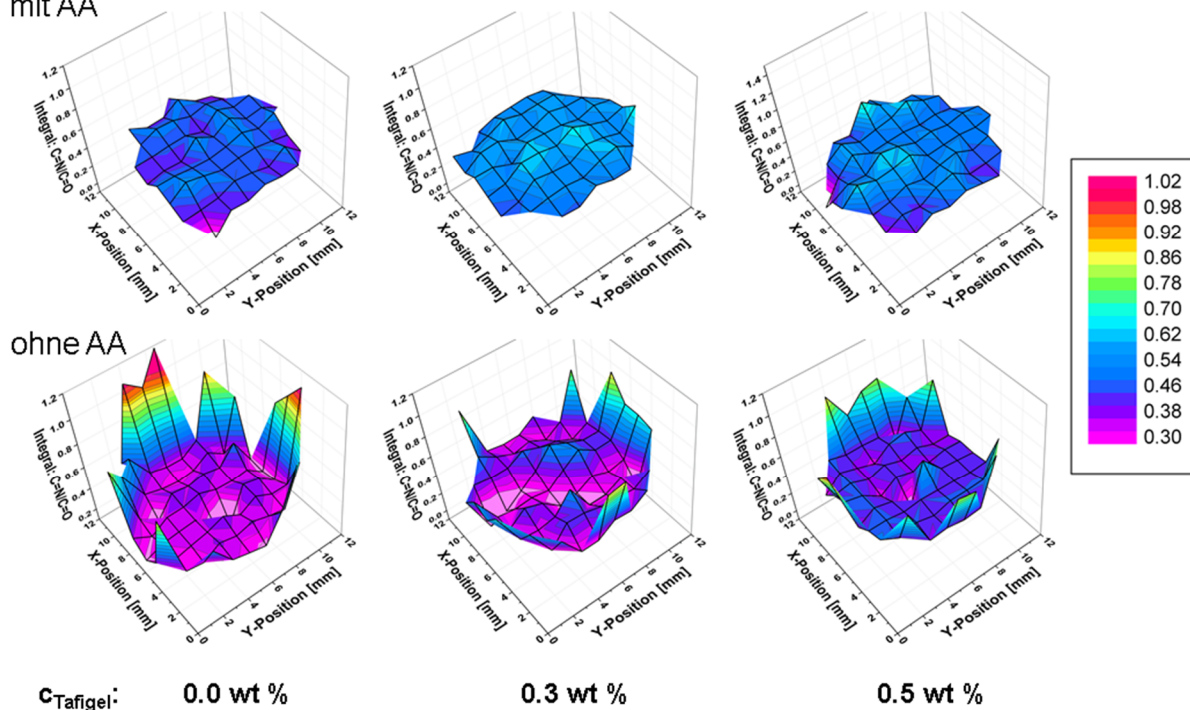


Abbildung 53: Ergebnisse des Raman-Mappings der Proben mit $T_g = 21\text{ °C}$, $c_{\text{Tafigel}} = 0.0, 0.3$, und 0.5 wt \% , $H = 80\text{ }\mu\text{m}$ und $A = 1.13\text{ cm}^2$. Unkontrollierte Trocknungsbedingungen mit $T_T = 22.0\text{ °C}$, $rF = 44\text{ \%}$, mit AA (oben) und ohne AA (unten).

Die obere Reihe in Abbildung 53 beinhaltet die Ergebnisse des Raman-Mappings von Proben, deren Zusammensetzung analog zu denen in Abbildung 48, Abbildung 49 und Abbildung 51 ist. Die Werte der Vernetzungsdichte am Rand sind niedriger als in der Mitte. Ebenfalls scheint die laterale Gradierung auch hier mit steigender Tafigelkonzentration zuzunehmen. Die Vernetzungsdichte nimmt zum Zentrum des Films, wie durch die vorherigen Experimente erwartet, zu.

Bei der Betrachtung der Vernetzungsdichte AA-freier Filme in Abbildung 53, wird deutlich, dass die Verteilung der Vernetzungsdichte den Erwartungen widerspricht. Direkt am Rand sind die Werte der Vernetzungsdichte im Vergleich zu den Werten im Zentrum sehr hoch. Zusätzlich weist jeder Film im Zentrum ein Minimum auf. Dieses steht im Zusammenhang mit einem Riss, der bei Betrachtung der Mikroskopaufnahmen an diesen Positionen sichtbar wurde. Die Mikroskopaufnahmen befinden sich im Anhang in Kapitel 9.4 in Abbildung 81.

Um eine detailliertere Untersuchung des Verlaufs der Vernetzungsdichte durchzuführen und die Vergleichbarkeit der Proben zu verbessern, wurden die in Abbildung 53 dargestellten Proben erneut mit Hilfe des Raman-Mappings nach dem Schema in Abbildung 27 D analysiert. Es beinhaltet eine Linie aus 70 Messpunkten über dem Probendurchmesser, die bis über den Rand der Probe herausragt. Weiterhin wurden analog hergestellte Proben mit $T_g = -10\text{ °C}$ untersucht. Die Vernetzungsdichten sind in Abbildung 54 dargestellt. Um die Darstellung zu optimieren, wurden die Graphen an der y-Achse auseinandergezogen. Die Länge und die Intervalle der y-Achsen in den unterschiedlichen Diagrammen sind einheitlich.

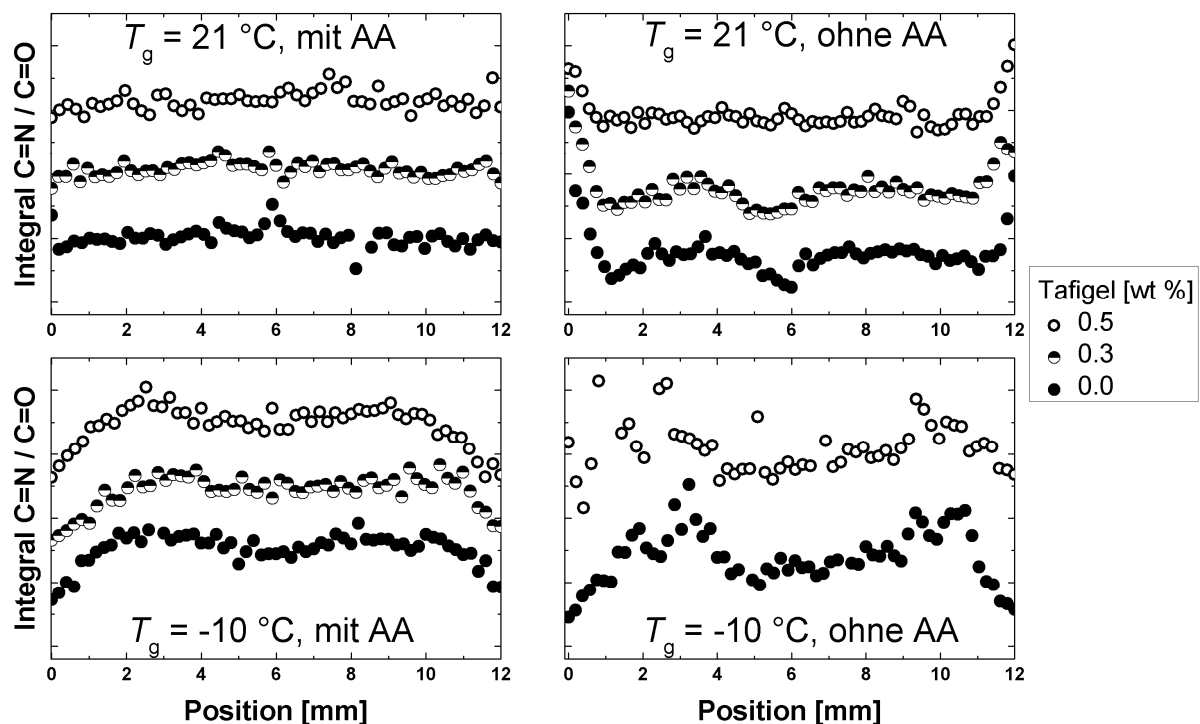


Abbildung 54: Ergebnisse des Raman-Mappings der Proben mit $T_g = 21$ (oben) und -10 °C (unten) $c_{\text{Tafigel}} = 0.0, 0.3$ und 0.5 wt \% , $H = 80\text{ }\mu\text{m}$ und $A = 1.13\text{ cm}^2$. Unkontrollierte Trocknungsbedingungen mit $T_T = 22.0\text{ °C}$, $rF = 44\text{ \%}$. Mit AA (links) ohne AA (rechts).

Aus der oberen Reihe in Abbildung 54 ist zu erkennen, dass die Vernetzungsdichte bei $T_g = 21\text{ °C}$ bei allen Proben mehr oder weniger stark von der Position im Film abhängt. Ist AA im Polymer enthalten, nimmt die Vernetzungsdichte zum Rand hin leicht ab (Vergleiche

Abbildung 49, Abbildung 51, Abbildung 53). Die Maximalwerte befinden sich im Zentrum des Polymerfilms. Ein deutlicher Einfluss der Tafigelkonzentration ist hier nicht zu beobachten.

War keine AA im Polymer mit $T_g = 21\text{ °C}$ enthalten, nimmt die Vernetzungsdichte am Rand der Probe in Abbildung 54 stark zu. Die Maximalwerte befinden sich direkt am Rand. Außerdem ist ein Einfluss der Tafigelkonzentration zu beobachten, der den Erwartungen aus den Experimenten mit dem Indikatorfarbstoff in Kapitel 4.4.1.1 widerspricht. Zum einen nimmt die laterale Gradierung mit steigender Tafigelkonzentration ab. Zum anderen war am Rand der vergleichbaren Proben in Abbildung 44 die Farbe der Indikatorbase zu beobachten, sodass weniger H_3O^+ -Ionen am Rand als im Zentrum vorhanden gewesen sein sollten. Wie zuvor Erläutert ist es damit nicht der Gradient der H_3O^+ -Ionen, sondern der Gradient des ADHs, der den ortsabhängigen Verlauf der Vernetzungsdichte beeinflusst.

Im Gegensatz zu PMMA und PBA ist PAA wasserlöslich. Die AA-reichen Segmente des Polymers neigen deshalb dazu sich an der Partikeloberfläche anzuordnen, eine hydrophile Hülle zu bilden und zu quellen (siehe Kapitel 4.3.1).^[98,99] Wasser hat dadurch bei AA-haltigen Filmen einen Weichmachereffekt. Dies ist bei den Mikroskopaufnahmen der Filme mit hoher T_g in Kapitel 9.4 im Anhang in Abbildung 81 sichtbar. Die AA-freien Filme neigen bei sonst gleicher Zusammensetzung und gleichen Trocknungsbedingungen stärker zur Rissbildung als die in Abbildung 48 gezeigten AA-haltigen Filme. Durch die Plastifizierung mit Wasser der AA-haltigen Partikel ist ein früheres Sintern wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben möglich. Das Resultat ist ein früheres Schließen der interpartikulären Zwischenräume bei AA-haltigen als bei AA-freien Filmen. Die mit Wasser gequollene hydrophile Hülle kann ein Gel bilden, was die Verdunstung des Wassers während der Filmbildung verzögern kann, da das Wasser den Polymerfilm nur noch durch Diffusion verlassen kann. Die frühere Partikeldeformation, bei der sich noch Wasser in den gequollenen Partikelhüllen befindet, kann zu einem hohen Widerstand der Strömung des Wassers führen. Wenn der Strömungswiderstand groß genug ist, sodass die Diffusion kleiner wasserlöslicher Moleküle wieder eine Rolle spielt, kann der Konzentrationsgradient des Vernetzungsmittels ausgeglichen werden. Wenn die Partikeldeformation nach dem Mechanismus der Kapillardeformation abläuft, entsteht an der Trocknungsfront durch das Kollabieren der Poren zusätzlich eine Strömung der wässrigen Phase zum Zentrum. Die Konzentration des Vernetzungsmittels im Zentrum wird höher als im Rest des Films und erklärt die höhere Vernetzungsdichte am Punkt der letzten Trocknung. Dieser liegt nicht zwingend im Mittelpunkt der Probe, sodass er als Messpunkt beim Raman-Mapping über dem Durchmesser verfehlt werden kann.

Bei Dispersionen mit Polymerpartikeln mit höherer T_g , können die Maximalwerte der Vernetzung am Rand in Abwesenheit von AA dadurch erklärt werden, dass die Partikel nicht durch Wasser plastifiziert werden können und härter sind als die AA-haltigen Partikel. Sie deformieren ohne den plastifizierenden Effekt der AA schlechter, es existiert keine hydrophile gequollene Hülle. Die Wahrscheinlichkeit für eine Deformation durch trockenes bzw. feuchtes Sintern steigt (siehe Kapitel 2.2.2). Die wässrige Phase kann in frühen Stadien der Trocknung durch den Kaffeering-Effekt beinahe ungehindert zum Rand strömen. Sowohl H_3O^+ -Ionen als auch ADH können mit dem Wasser zum Rand strömen. Die Partikel deformieren erst, wenn der Wassergehalt soweit gesunken ist, dass sich kein Wasser mehr in den interpartikulären Zwischenräumen der Polymerpartikel am Rand befindet. Das Vernetzungsmittel kann durch die fehlende wässrige Phase nicht mehr wegdiffundieren und verbleibt am Rand.

In der unteren Reihe in Abbildung 54 ist zu beobachten, dass die Vernetzungsdichte bei einer T_g von -10 °C bei allen Proben von der Position im Film abhängt. Unabhängig, ob das Polymer AA enthielt oder nicht, ist der Wert der Vernetzungsdichte am Rand geringer als im Zentrum. Die Maximalwerte befinden sich im Bereich zwischen dem Rand und dem Mittelpunkt des Films. Es wirkt, als ob die Inhomogenität stärker ist, wenn sich keine AA im Polymer befindet. Ein eindeutiger Effekt des Tafigels lässt sich nicht beobachten.

Dieses Profil der Vernetzungsdichte lässt sich durch ein Zusammenspiel von Kaffeering-Effekt und Hautbildung erklären. Zu Beginn der Trocknung strömt Wasser zum Rand der Probe und schleppt das Vernetzungsmittel mit sich. Da die Proben von außen nach innen trocknen, kommen sich die Partikel zuerst im Randbereich näher. Durch die niedrige T_g sind sie weich, neigen stärker zur Agglomeration und der Deformationswiderstand ist geringer als bei den zuvor beschriebenen harten Partikeln. Wie in Kapitel 2.2.2 erörtert, neigen die weichen Partikel zur Hautbildung und zur SHEETZ-Deformation. Beginnt die Hautbildung am Rand, wird dort die Verdunstungsrate des Wassers gesenkt, der Kaffeering-Effekt wird schwächer. Die Partikeldeformation verläuft ebenfalls von außen nach innen. Das Wasser aus den interpartikulären Zwischenräumen wird durch die Deformation in Richtung des Zentrums gedrückt. Die sinkenden Werte der Vernetzungsdichte zur Mitte hin resultieren aus der anschließenden Verarmung des Vernetzungsmittels. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass der auf Inhomogenitäten in der Grenzflächenspannung beruhende MARANGONI-Effekt das Konzentrationsprofil des Vernetzungsmittels bzw. der Vernetzung selbst beeinflusst.^[107]

Beim Vergleich der Vernetzungsdichte der AA-freien und AA-haltigen Proben mit der niedrigen T_g in Abbildung 54, wirkt die inhomogene Verteilung bei der Probe ohne AA größer.

Eine Ursache dafür könnte die zuvor erwähnte hydrophile Hülle aus AA sein, die eine leichte Rückverteilung des Vernetzungsmittels auch nach Verschließen der interpartikulären Zwischenräume ermöglicht.

4.4.2.5 Einfluss der Partikelgröße

In Kapitel 4.3.1 stellte sich bei der Untersuchung der Partikelgrößen heraus, dass AA-haltige Polymerdispersionen größere Partikelradien und eine breitere Partikelgrößenverteilung haben als AA-freie Polymerdispersionen mit sonst gleicher Zusammensetzung. In Kapitel 4.4.2.4 wurde vor allem bei den Polymerdispersionen mit der hohen T_g ein starker Einfluss von AA auf die Ortsabhängigkeit der Vernetzungsdichte deutlich. Um zu überprüfen, ob diese Beobachtung mit der Partikelgröße zusammenhängt, wurden Polymerdispersionen mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern hergestellt (siehe Kapitel 4.3.1). Außerdem ist die Partikelgröße einer der Faktoren, der die in Gleichung 3 definierte PÉCLET-Zahl der Polymerpartikel und damit auch die Homogenität der Trocknung beeinflusst. Die Vernetzungsdichten der Polymerfilme mit der hohen T_g sind in Abbildung 55 zusammengefasst. Das Raman-Mapping erfolgte nach dem in Abbildung 27 D dargestellten Schema mit 50 Messpunkten. Die Parameter der runden Proben lassen sich mit $T_g = 21^\circ\text{C}$, $c_{\text{Tafigel}} = 0.0, 0.1, 0.3$, und $0.5 \text{ wt } \%$, $H = 175 \mu\text{m}$, $D = 12 \text{ mm}$, $T_T = 21.7^\circ\text{C}$ und $rF = 40 \%$ beschreiben. Im Gegensatz zu allen vorherigen Versuchen handelte es sich beim Substrat um Silicium, da diese Proben ebenfalls in vertikaler Ebene untersucht werden sollten. Die hydrodynamischen Radien wurden per DLS bestimmt und sind in Kapitel 4.3.1 aufgeführt. Zur übersichtlicheren Darstellung wurden die Graphen an der y-Achse verschoben. Die Länge und die Intervalle der y-Achsen sind einheitlich.

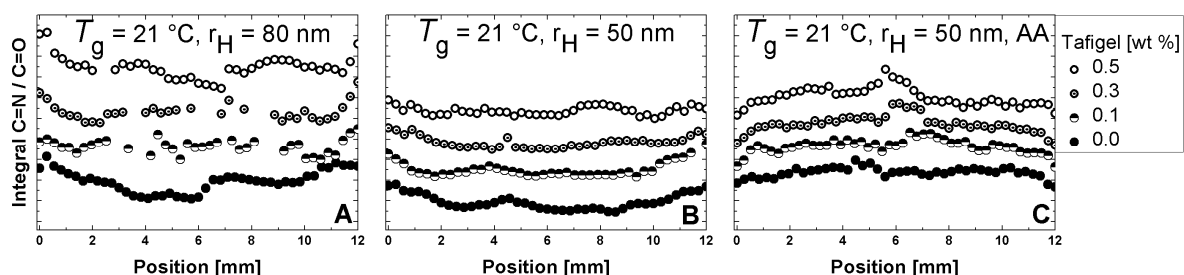


Abbildung 55: Ergebnisse des Raman-Mappings der Proben mit $T_g = 21^\circ\text{C}$, $c_{\text{Tafigel}} = 0.0, 0.1, 0.3$, und $0.5 \text{ wt } \%$, $H = 175 \mu\text{m}$ und $A = 1.13 \text{ cm}^2$. Unkontrollierte Trocknungsbedingungen mit $T_T = 21.7^\circ\text{C}$, $rF = 40 \%$. Proben ohne AA mit $r_H = 80$ und 50 nm (A, B) sowie mit AA und $r_H = 60 \text{ nm}$ (C) sind abgebildet.

In Abbildung 55 A und B ist, wie in Abbildung 54 zu beobachten, dass die Vernetzungsdichte bei AA-freien Polymerdispersionen am Rand höher als im Zentrum ist. Dies

suggeriert auch hier eine Strömung des Vernetzungsmittels zum Rand, wie zuvor diskutiert. Allerdings ist bei den Proben hier der Anstieg der Werte der Vernetzungsdichten zum Rand hin über einen größeren Bereich zu beobachten als bei den Proben in Abbildung 54. Dies könnte ein Einfluss des Kontaktwinkels sein, da es sich beim Substratmaterial in Abbildung 54 um Glas und in Abbildung 55 um Silicium handelt. Werden die AA-freien Polymerfilme mit unterschiedlichen hydrodynamischen Radien verglichen, fällt auf, dass die laterale Gradierung bei größeren Partikeln größer ist. Die Ursache dafür sind wahrscheinlich die größeren interpartikulären Zwischenräume bei größeren Polymerpartikeln, die einen geringeren Widerstand für die Strömung der wässrigen Phase darstellen. Der Einsatz von Tafigel scheint bei diesen Ergebnissen zu einer homogenen Verteilung der Vernetzung zu führen, da die Krümmung der Graphen mit steigender Tafigelkonzentration unabhängig von der Partikelgröße abnimmt. Die fehlenden Werte der Tafigelkonzentrationen 0.1 und 0.3 wt % in Abbildung 55 A sind auf Probleme bei der Aufnahme der Raman-Spektren durch eine verschmutzte Oberfläche zurückzuführen.

Des Weiteren wird in Abbildung 55 C beobachtet, dass die Vernetzungsdichte bei AA-haltigen im Gegensatz zu AA-freien Polymerfilmen am Rand abnimmt. Dieses Verhalten wurde schon auf den Glassubstraten beobachtet und diskutiert. Allerdings scheint hier die Tafigelkonzentration die inhomogene Verteilung zu verstärken. Wie zuvor in Kapitel 4.4.2.4 bei Polymerfilmen auf Glassubstraten erwähnt, ist dieser Wert davon abhängig, ob die Linie der Messpunkte den Ort der letzten Trocknung durchlief.

Das Raman-Mapping wurde analog für Proben mit der niedrigen T_g durchgeführt. Die Parameter der runden Proben lassen sich mit $T_g = -10\text{ °C}$, $c_{\text{Tafigel}} = 0.0, 0.1, 0.3, \text{ und } 0.5\text{ wt \%}$, $H = 175\text{ }\mu\text{m}$, $D = 12\text{ mm}$, $T_T = 21.7\text{ °C}$ und $rF = 40\text{ \%}$ beschreiben. Beim Substratmaterial handelt es sich wie bei den Proben in Abbildung 55 um Silicium. Diese Proben waren ebenfalls für eine Untersuchung in vertikaler Ebene vorgesehen. Die hydrodynamischen Radien wurden per DLS bestimmt und sind in Kapitel 4.3.1 aufgeführt. Die Vernetzungsdichten des Raman-Mappings sind in Abbildung 56 dargestellt. Auch hier wurden die Graphen an der y-Achse verschoben, wobei die Länge und die Intervalle der y-Achsen einheitlich sind.

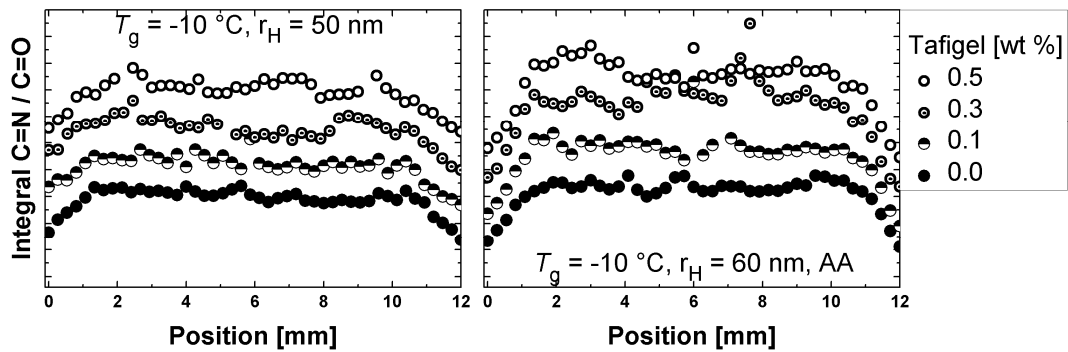


Abbildung 56: Ergebnisse des Raman-Mappings der Proben mit $T_g = -10^\circ\text{C}$, $c_{\text{Tafigel}} = 0.0, 0.1, 0.3$, und $0.5 \text{ wt } \%$, $H = 175 \mu\text{m}$ und $A = 1.13 \text{ cm}^2$. Trocknungsbedingungen ohne Klima $T_T = 21.7^\circ\text{C}$, $r_F = 40 \%$. Ohne AA und $r_H = 50 \text{ nm}$ (links) sowie mit AA und $r_H = 60 \text{ nm}$ (rechts.)

Wie in Abbildung 54 zeigen die Proben in Abbildung 56 unabhängig von der Zugabe von AA einen niedrigen Wert der Vernetzungsdichten am Rand als im Zentrum. Das Vernetzungsmittel wird, wie in Kapitel 4.4.2.4 erläutert, zu Bereichen in der Mitte des Films transportiert. Der überwiegende Teil der Proben zeigt unabhängig vom AA-Einsatz, im Gegenteil zu den Proben in Abbildung 54, ein Plateau im Zentrum des Films, anstatt eines deutlichen Minimums am Mittelpunkt. Eine Verarmung des Vernetzungsmittels ist nicht zu beobachten. Der durch die Verwendung von AA vergrößerte Partikelradius zeigt bei den Proben mit niedriger T_g keine deutliche Wirkung. Bei den Proben mit hoher T_g konnte eine stärkere Gradierung mit größeren Partikeln nachgewiesen werden.

4.4.2.6 Vertikale Gradienten der Vernetzungsdichte

In Kapitel 4.4.1 wurden durch Indikatorfarbstoffe sichtbar gemachte pH-Gradienten sowohl in der horizontalen als auch in der vertikalen Ebene diskutiert. Im früheren Verlauf dieses Kapitels konnte mittels Raman-Mapping gezeigt werden, dass der Konzentrationsgradient der H_3O^+ -Ionen oder des Vernetzungsmittels zu einer ortsabhängigen Vernetzungsdichte in der horizontalen Ebene führt (siehe Kapitel 4.4.2.1 – 4.4.2.5). In diesem Abschnitt wird die Ortsabhängigkeit in der vertikalen Ebene auf Grundlage der durch konfokale Raman-Spektroskopie gewonnenen Ergebnisse erörtert.

Der Einsatz eines Immersionsöls, hier Nonanol mit einem Brechungsindex von 1.482, ist bei der konfokalen Raman-Spektroskopie notwendig, um eine starke Änderung der Brechungsindices an den Phasengrenzen und damit Abbildungsfehler zu vermeiden.^[87,110] Allerdings entfällt dadurch die Möglichkeit, die Messung mit Hilfe des Mikroskops auf die Proben- oder Glassubstratoberfläche zu fokussieren, da die Phasengrenzen durch ähnliche Brechungsindices unsichtbar sind. Deshalb wurden für die vertikale Untersuchung

intransparente Substrate gewählt. Das Mikroskop wurde auf die Metalloberfläche fokussiert. Anschließend wurde der Fokus über die vertikale Position (z-Position) des Probenstischs in definierten Abständen zur Filmoberfläche bewegt, bis das Raman-Spektrum keinen Peak der Carbonylgruppe mehr zeigte. Da die Verschiebung des Probenstischs größer als die eigentliche Filmdicke war, wurde die relative Filmdicke prozentual über die Differenz der Probenstischverschiebung berechnet. Die Ursache für die Abweichung zwischen der Verschiebung des Probenstisches und der Filmdicke könnten eine fehlerhafte Kalibrierung des Probenstisches oder ein Aufquellen des Polymerfilms im Öl sein.

In Abbildung 57 sind Probenmessungen auf Kupfer (links) und Silicium (rechts) dargestellt. Die Parameter der runden Probe können mit $T_g = 21\text{ °C}$, $c_{\text{Tafigel}} = 0.3\text{ wt \%}$, $H = 175\text{ }\mu\text{m}$, und $D = 12\text{ mm}$ beschrieben werden. Die Trocknungsbedingungen waren $T_T = 25.4\text{ °C}$ und $rF = 49\text{ \%}$ für die Probe auf Kupfer und $T_T = 21.9\text{ °C}$ und $rF = 41\text{ \%}$ für die Probe auf Silicium. Auf der rechten Seite sind zwei Messungen dargestellt. Unterschied der zwei Messungen war die Einstellung der Apertur mit 25×1000 für Messung 1 (M1) und 50×1000 für Messung 2 (M2). Die Ergebnisse von M2 wurden zur übersichtlicheren Darstellung an der y-Achse verschoben.

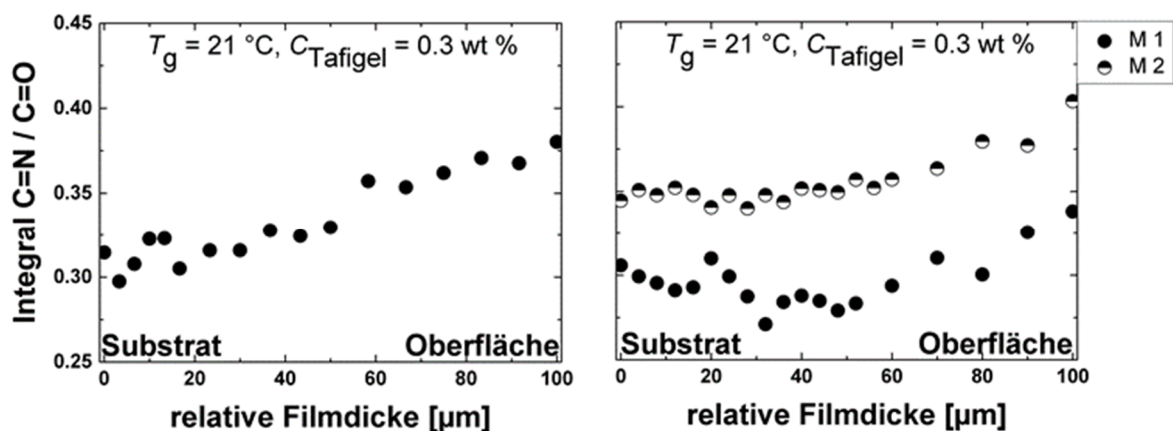


Abbildung 57: Ergebnisse der konfokalen Raman-Spektroskopie für eine runde Probe mit $T_g = 21\text{ °C}$, $c_{\text{Tafigel}} = 0.3\text{ wt \%}$, $H = 175\text{ }\mu\text{m}$, und $D = 12\text{ mm}$ auf Kupfer (links) und Silicium (rechts) mit Trocknungsbedingungen von $T_T = 25.4\text{ °C}$ und $rF = 49\text{ \%}$ bzw. $T_T = 21.9\text{ °C}$ und $rF = 41\text{ \%}$ sowie einer Apertur mit 25×1000 für Messung 1 (M1) und 50×1000 für Messung 2 (M2).

In Abbildung 58 zeigt sich, dass sowohl auf Kupfer als auch auf Silicium die Vernetzungsdichte vom Ort der Messung abhängt. Durch die Änderung der Apertur wurde das Signal-Rausch-Verhältnis der Raman-Spektren verbessert und damit Schwankungen in der Vernetzungsdichte vermindert. Da Silicium im Raman-Spektrum bei ca. 520 cm^{-1} einen

intensiven Peak besitzt, was die Fokussierung auf das Substrat zusätzlich verbessert, wurde im Folgenden Silicium als Substrat gewählt.^[96]

Ein Teil der in Kapitel 4.4.2.5 in horizontaler Ebene untersuchten Proben auf Silicium wurden mit konfokaler Raman-Spektroskopie ebenfalls in der vertikalen Ebene, wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, charakterisiert. Die Ergebnisse des vertikalen Raman-Mappings sind in Abbildung 58 dargestellt. Dabei wurde an zwei Punkten des Films gemessen. Ein Messpunkt lag in der Nähe des Zentrums, der andere in der Nähe des Rands. Die Ergebnisse waren von der Messposition unabhängig, sodass in Abbildung 58 die Ergebnisse der Messung am Mittelpunkt dargestellt sind. Eine Ausnahme stellt die AA-haltige Probe mit der höheren T_g dar, da der Messpunkt in der Mitte verschmutzt war. Die Parameter der runden Proben können mit $T_g = 21$ und $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{Tafigel}} = 0.0$ und $0.5\text{ wt } \%$, $H = 175\text{ }\mu\text{m}$ und $D = 12\text{ mm}$ beschrieben werden. Die Trocknungsbedingungen waren $T_T = 21.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $rF = 40\text{ } \%$. Die Graphen wurden zur Verbesserung der Übersicht an der y-Achse verschoben, wobei die Skalierung der y-Achsen einheitlich ist.

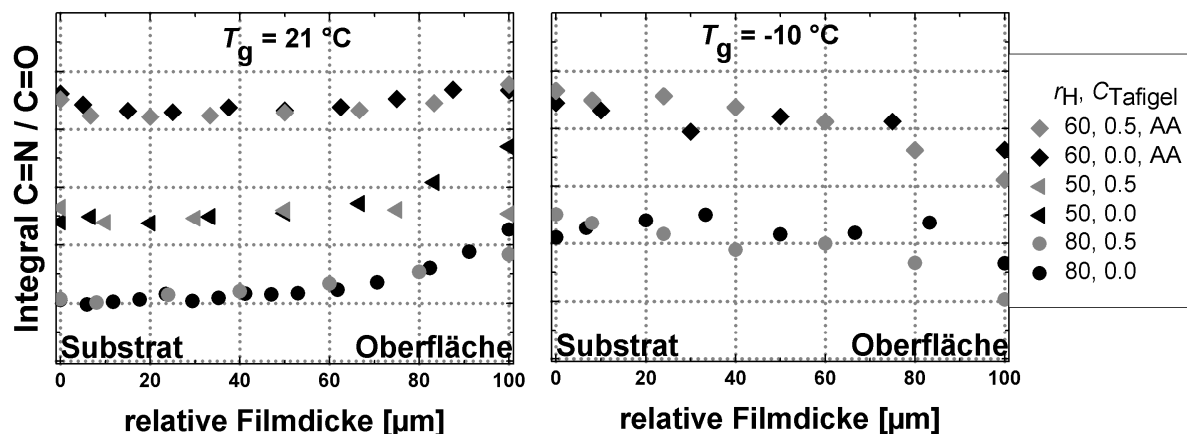


Abbildung 58: Ergebnisse der konfokalen Raman-Spektroskopie für runde Proben mit mit $T_g = 21\text{ }^\circ\text{C}$ (rechts) und $-10\text{ }^\circ\text{C}$ (links), $c_{\text{Tafigel}} = 0.0$ und $0.5\text{ wt } \%$, $r_H = 50, 60$ und 80 nm , $H = 175\text{ }\mu\text{m}$, und $D = 12\text{ mm}$.
Trocknungsbedingungen waren $T_T = 21.7\text{ }^\circ\text{C}$ und $rF = 40\text{ } \%$.

In Abbildung 58 sind die Vernetzungsdichten in Abhängigkeit von der vertikalen Position im Film dargestellt. Bei Betrachtung der Vernetzungsdichten der Proben mit der höheren T_g wird deutlich, dass die Vernetzungsdichte an der Oberfläche größer ist als in der Nähe des Substrats. Ein eindeutiger Einfluss des Tafigels oder der Partikelgröße lässt sich nicht feststellen. Enthält das Polymer AA, ist der Gradient der Vernetzungsdichte schwächer. Eine höhere Vernetzungsdichte an der Filmoberfläche ist durch vertikal heterogene Trocknung zu erwarten (siehe Kapitel 2.2.1). Das Vernetzungsmittel diffundiert langsamer als das Wasser durch Verdunstung zur Oberfläche strömt. Es entsteht ein Konzentrationsgradient des

4 Teil I: Gradierung chemischer Eigenschaften

Vernetzungsmittels. Der schwächer ausgeprägte Gradient bei AA-haltigen Polymeren kann wie in den vorherigen Kapiteln durch die Wasserretention und den plastifizierenden Effekt des Wassers erklärt werden, die die Rückdiffusion des Vernetzungsmittels ermöglichen.

Bei der Analyse der Vernetzungsdichte der Proben mit der niedrigeren T_g ist zu erkennen, dass die Vernetzungsdichte zur Filmoberfläche hin abnimmt. Die Ausprägung des Gradienten ist von der Tafigelkonzentration, der Partikelgröße und der Verwendung von AA unabhängig. Eine Erklärung für die geringere Vernetzungsdichte an der Filmoberfläche ist die Hautbildung bei weichen Polymerpartikeln. Durch SHEETZ-Deformation sintern oberflächennahe Partikel zuerst und drücken vor der Vernetzung Wasser und wasserlösliches Vernetzungsmittel aus den interpartikulären Zwischenräumen in die Bulkphase. Das eingeschlossene Wasser verlässt den Film durch Diffusion und kann das Vernetzungsmittel nicht mit Hilfe der Strömung zur Oberfläche transportieren.

5 Teil B: (Selbst-)Schichtung von Nanokompositen

Enthält eine Polymerdispersion zwei Partikelarten, die sich stark in ihrer Größe unterscheiden, können sich die Partikel unter passenden Trocknungsbedingungen während der Filmbildung spontan nach ihrer Größe anordnen (siehe Kapitel 2.4).^[65,66] Der Prozess wird als Selbstschichtung bezeichnet.^[37] Viele Lackierungen, vor allem in Haushaltsanwendungen, trocknen jedoch unter unkontrollierten Bedingungen. Eine Selbstschichtung ist nicht gewährleistet. Dieses Kapitel beschäftigt sich deshalb mit der Frage, ob die in-situ Synthese von MeNPs in trocknenden Polymerdispersionen zur (Selbst-)Schichtung von Nanokompositen führen kann. Zur Herstellung der MeNPs werden sowohl Plasmen als auch UV-Strahlung eingesetzt, die einen Einfluss von außen ausüben. Deshalb kann nur bedingt von Selbstschichtung gesprochen werden. Die in-situ Synthese der MeNPs erfolgte durch Reduktion von anorganischen Metallsalzen. Zum einen wurden Plasmen als Reduktionsmedium eingesetzt. Zum anderen wurde die aus der Fotografie bekannte, photochemische Reduktion von Silberhalogeniden unter UV- und blauem Licht verwendet. Im Folgenden werden die verwendeten Versuchsaufbauten, Plasmaquellen und Analysemethoden beschrieben sowie die erhaltenen Ergebnisse interpretiert. Eine detaillierte Übersicht der eingesetzten Chemikalien mit Angaben zu Herstellern und Reinheiten befindet sich im Anhang in Kapitel 9.1. Die Grundlagen der Plasmatechnologie und der UV-Vis-Spektroskopie wurden in Kapitel 3 erläutert.

5.1 Experimenteller Aufbau

Die Verwendung von trocknenden Polymerdispersionen als Reaktionsmedium schränkt die Auswahl der vorhandenen Plasmaquellen ein. Wird gleichzeitig der Einsatz unter haushaltsüblichen Lackierbedingungen berücksichtigt stellt sich heraus, dass weder Hoch- noch Niederdruckplasmen für die Behandlung von Polymerdispersionen geeignet sind. Grund dafür ist, dass sie einen abgeschlossenen Reaktionsraum voraussetzen. Niederdruckplasmen sind außerdem mit den meisten Flüssigkeiten inkompatibel, da viele beim Anlegen eines Vakuums verdampfen. Aus diesen Gründen sollte es sich bei der Plasmaquelle um ein Atmosphärendruckplasma handeln, das unter üblichen Raumbedingungen gezündet werden kann (siehe Kapitel 3.1). Um eine möglichst gleichmäßige Lackierung zu gewährleisten, darf die flüssige Polymerdispersion durch das eingesetzte Plasma nicht verlaufen oder die Flüssigkeitsoberfläche deformiert werden. Jet Plasmen mit hohem Gasdurchfluss sind deshalb zur Behandlung von trocknenden Polymerdispersionen ebenfalls ungeeignet. Außerdem ist bei

der Wahl der Plasmaquelle zu berücksichtigen, dass Kunststoffe nur bei moderater Wärmebehandlung stabil sind. Zu hohe Temperaturen können Polymere durch Degradation verfärben oder im schlimmsten Fall mit offener Flamme verbrennen. Die Plasmaquelle muss damit ein Niedertemperaturplasma bei Atmosphärendruck erzeugen. Aus diesen Gründen wurden DBE-Plasmaquellen gewählt. Zur Unterscheidung werden sie im weiteren Verlauf als klassisches DBE-Plasma und als Disc-Jet-Plasma bezeichnet. Die Bestrahlung mit UV- oder sichtbarem Licht war nicht nachweislich invasiv. Die verwendeten Polymerdispersionen bzw. -Filme zeigten nach der Bestrahlung keine Farbveränderung, Trübung oder andere Oberflächendefekte als unbestrahlte Proben.

5.1.1 Experimente mit klassischer dielektrisch behinderter Entladung

Bei der klassischen dielektrisch behinderten Entladung wird das Plasma zwischen zwei unterschiedlich geladenen parallelen Elektroden gezündet, wobei sich ein nichtleitendes Dielektrikum im Elektrodenraum befindet (siehe Kapitel 3.1). Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete klassische DBE-Plasmaquelle dient der medizinischen Hautbehandlung und wurde von VIÖL (HAWK Göttingen) zur Verfügung gestellt.^[76] Eine Skizze der Plasmaquelle im experimentellen Aufbau (links) und im Schaltbild (rechts) ist in Abbildung 59 dargestellt.

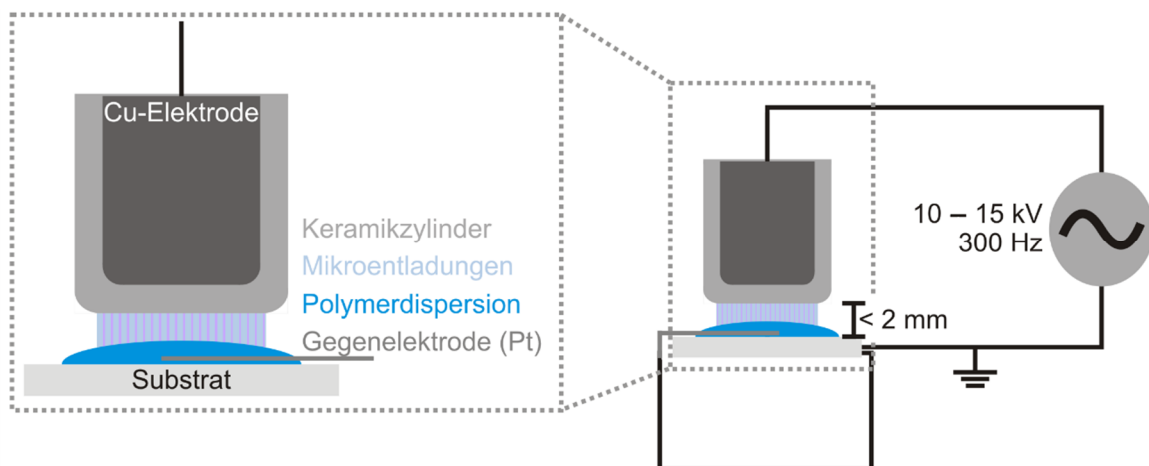


Abbildung 59: Experimenteller Aufbau und Schaltung des klassischen DBE-Plasma nach HIRSCHBERG mit Hochspannungselektrode (Kupfer, dunkelgrau), Dielektrikum (Keramik / Aluminiumoxid, mittelgrau), Polymerdispersion (blau), Substrat (hellgrau), Gegenelektrode (Platin, Grau) und Filamententladung in Luft (blau-violett).^[76]

Abbildung 59 zeigt den experimentellen Aufbau der Versuchsreihen mit der klassischen DBE-Plasmaquelle.^[76] Diese befand sich senkrecht über der trocknenden Polymerdispersion und bestand aus einer zylindrischen Hochspannungselektrode aus Kupfer mit einem Durchmesser von 8 mm (dunkelgrau) und einer 1 mm dicken Keramikbeschichtung aus Aluminiumoxid (Al_2O_3 , mittelgrau) als Dielektrikum. Bei der Gegenelektrode handelte es sich

um einen geerdeten, in die Polymerdispersion getauchten Platindraht (grau), wobei aber auch die Polymerdispersion selbst die Funktion der Gegenelektrode übernehmen kann. Die salzhaltige Polymerdispersion (blau) befand sich auf einem Glassubstrat (hellgrau) mit runder Klebebandbarriere mit einem Durchmesser von 12 mm (siehe Kapitel 4.1.3). Der Spalt zwischen der Polymerdispersion und der Plasmaelektrode war 1 – 2 mm weit und enthielt Luft. Das entstandene Plasma leuchtete bläulich, da in Luft hauptsächlich reaktive Sauerstoffspezies erzeugt werden.^[111] Die Frequenz der angelegten Wechselspannung war 300 Hz, die Zündspannung 10 – 15 kV, die Pulsdauer 70 μ s, die Leistung 150 mW und bei der Entladungsart handelte es sich um eine Filamententladung.^[76]

5.1.2 Experimente mit der Disc-Jet Plasmaquelle

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Disc-Jet Plasmaquelle wurde ebenfalls von VIÖL zur Verfügung gestellt (siehe Kapitel 5.1.1). Es handelte sich um eine Plasmadüse, in der das Plasma ebenfalls mittels DBE gezündet und anschließend mit Hilfe eines schwachen Gasstroms aus dem Elektrodenraum ausgeblasen wurde.^[112] Ein Schema der Plasmadüse ist in Abbildung 60 in Anlehnung an die als [112] zitierte Veröffentlichung skizziert.

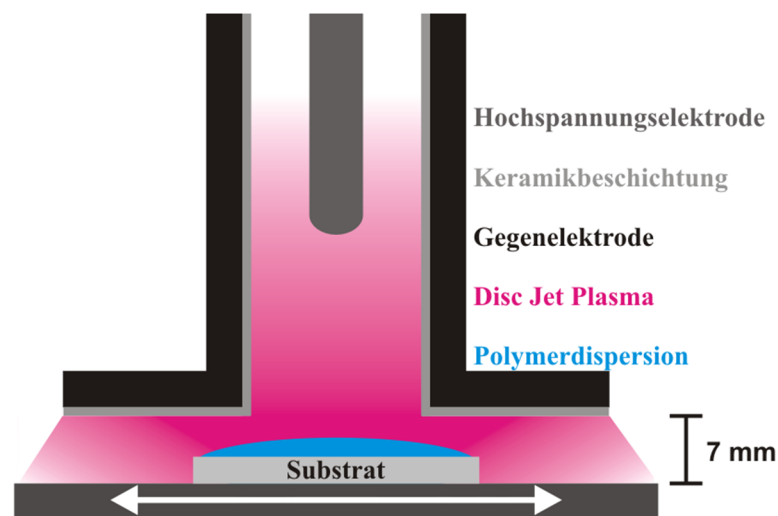


Abbildung 60: Experimenteller Aufbau der Disc-Jet Plasmaquelle mit Hochspannungselektrode (Edelstahl, grau), Gegenelektrode (Kupfer, schwarz), Dielektrikum (Aluminiumoxid, mittelgrau), Argonplasma (violett) und Polymerdispersion (blau). Das Schema wurde modifiziert und stammt aus Referenz [112]. © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

In Abbildung 60 ist die verwendete Plasmadüse dargestellt.^[112] Die zylindrische Hochspannungselektrode aus Edelstahl (dunkelgrau) befand sich zentrosymmetrisch in der geerdeten ringförmigen Gegenelektrode aus Kupfer (schwarz). Die Kupferelektrode war mit Aluminiumoxid (Al_2O_3 , grau) als Dielektrikum beschichtet. Die Hochspannung wurde über

einen CORONA GENERATOR von TANTEC erzeugt. Die eingestellten Parameter ließen sich mit einer Amplitude von 8 kV, einer Frequenz von 13 kHz, einer Leistung von 100 W sowie einer Energiedichte von 1.3 Wcm^{-2} beschreiben. Das erzeugte Plasma wurde mit Hilfe eines Gasstroms aus dem Elektrodenraum ausgeblasen. Als Prozessgas wurde VARIGON, ein Gemisch aus 90 % Argon und 10 % Wasserstoff, mit einer Fließgeschwindigkeit von $15 - 20 \text{ Lmin}^{-1}$ verwendet. Der Durchmesser der Entladung ist vom Abstand zwischen Plasmadüse und Substrat abhängig. Im Rahmen dieser Arbeit betrug der Abstand zum Substrat $5 - 7 \text{ mm}$ und der Durchmesser der Entladung ca. $80 - 120 \text{ mm}$. Die Behandlungszeiten berechneten sich aus dem Produkt der Aufenthaltszeit in der aktiven Zone, die ungefähr 2.4 s betrug, und der Anzahl ihrer Durchläufe. Der Durchmesser der runden Proben auf dem Glassubstrat wurde von der Klebebandbarriere bestimmt und betrug 12 mm (siehe Kapitel 4.1.3)

Durch die in Abbildung 60 dargestellte L-förmige Geometrie der Gegenelektrode zündet die Filamententladung nicht nur in Richtung des Substrats, sondern auch vom Substrat zum dazu parallelen Teil der Gegenelektrode zurück. Neben der entfernten Entladung entsteht eine Oberflächen-Barriere-Entladung. Das auf diese Weise erzeugte Plasma erinnert von unten betrachtet an die namensgebende compact disc (CD). Dieses Plasma weist eine relativ hohe Homogenität auf. Die Charakteristik ist von der Elektronenenergie abhängig.^[78] Des Weiteren befand sich das Substrat auf einem Förderband, welches durch Vor- und Zurückfahren einen großtechnischen Prozess simulierte. Die Verfahrensgeschwindigkeit betrug ca. 30 mm s^{-1} . Die Bewegung führte durch Vermeidung eines zu hohen Staudrucks des Prozessgases zu einer höheren Stabilität des Plasmas. Ein weiterer Grund zur Bewegung des Substrats war, dass die Plasmabehandlung dieses erwärmte. Eine Probe, die sich 25 s unbewegt in der aktiven Zone befand, erreichte eine Temperatur knapp unter 50 °C . Der Zahlenwert wurde über eine Wärmebildkamera ermittelt (siehe Kapitel 9.4 in Abbildung 82).^[112]

5.1.3 Experimente mit ultravioletem und blauem Licht

Bei den Versuchsreihen mit photochemischer Reduktion befanden sich die salzhaltigen Polymerdispersionen auf den zuvor beschriebenen Glassubstraten. Sie wurden in einer abgedunkelten, nicht luftdichten Box senkrecht von oben mit einer UV-Leuchtstoffröhre ($\lambda = 365 \text{ nm}$) oder einem Riegel mit sechs blauen LEDs ($\lambda = 475 \text{ nm}$) bestrahlt. Zusätzlich wurden bei blauem Licht Experimente mit einer Projektionsoptik durchgeführt. Das blaue Licht wurde mit einer konkaven Linse gesammelt. Mit Hilfe einer Schablone wurde die Ausleuchtung der Probe bestimmt. Ein Großteil der Experimente wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von XUE durchgeführt.^[113]

5.2 Probenpräparation

5.2.1 Synthese der Polymerdispersionen

Die Polymerdispersionen wurden nach der in Kapitel 2.1.1 vorgestellten und in Kapitel 4.1.1 erläuterten Methode der Miniemulsionspolymerisation hergestellt. In diesem Kapitel wird nur ein Überblick über die chemische Zusammensetzung der Polymerdispersionen gegeben.

HD und AIBN wurden unverändert als Hydrophob und als Initiator verwendet. Als Monomere wurden nur MMA und BA eingesetzt. Als Verhältnis MMA:BA wurde in diesem Kapitel 50:50 gewählt. Die T_g betrug nach der Fox-Gleichung 4 °C (siehe Gleichung 12) und lag deutlich unterhalb der Raumtemperatur. Die resultierenden Polymerfilme waren hart genug, um nicht zu kleben und gleichzeitig weich genug, um ohne Rissbildung zu Trocknen oder beim Ablösen vom Substrat zu zerbrechen. Es konnten Querschnitte, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, angefertigt werden. Als Tensid wurde ausschließlich das nichtionische Tensid Lutensol verwendet. Der Einsatz des nichtionischen Tensids war nötig, um der Polymerdispersion nach der Synthese Salze hinzuzufügen. Bei ladungsstabilisierten Polymerdispersionen führten bereits geringe Salzkonzentrationen zum Aussalzen. Wurde den wässrigen Phasen der ladungsstabilisierten Emulsionen vor der Polymerisation Salz zugesetzt, wurden bei kleinen Salzkonzentrationen instabile Polymerdispersionen erhalten. Das Polymer fiel während der Synthese aus und der charakteristische Geruch des Monomers war nach der Polymerisation wahrzunehmen.

Es wurden Polymerdispersionen mit Feststoffgehalten von 20 und 40 wt % synthetisiert. Die detaillierten Zusammensetzungen befinden sich in Tabelle 6.

Tabelle 6: Zusammensetzung der Miniemulsionen zur Synthese der Polymerdispersionen.

	Feststoffgehalt = 20 wt %		Feststoffgehalt = 40 wt %	
Substanz	Massenanteil [wt %]	Masse [g]	Massenanteil [wt %]	Masse [g]
MMA	50.0	1.25	50.0	2.50
BA	50.0	1.25	50.0	2.50
HD	4.0	0.10	4.0	0.20
AIBN	1.5	0.04	1.5	0.8
Wasser	400	10.00	150	7.5
Lutensol	12.5	0.31	12.5	0.63

5.2.2 Formulierung der Polymerdispersionen

Wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, wurden die Salze in diesem Teil der Arbeit für die Plasmabehandlung als wässrige Lösungen zu den Polymerdispersionen gegeben. Um Gold-, Silber-, Kupfer- oder Platinnanopartikel herzustellen, wurden die in Tabelle 7 zusammengefassten Lösungen verwendet.

Tabelle 7: Verwendete Salzlösungen zur Synthese von MeNPs.

Metallnanopartikel	Name des Salzes	Summenformel	$c_{\text{Lösung}}$ [mmolL ⁻¹]
Gold	Goldsäure	HAuCl ₄	12
Silber	Silbernitrat	AgNO ₃	12
	Silbersulfat	Ag ₂ SO ₄	20
Kupfer	Kupfersulfat	CuSO ₄ ·5H ₂ O	100
Platin	Hexachloroplatinsäure	H ₂ [PtCl ₆]	12

Im Gegensatz zu den in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Versuchen, wurden die Polymerdispersionen und die Salzlösungen direkt vor dem Experiment in verschiedenen Verhältnissen direkt auf dem Objektträger gemischt um eine vorzeitige Reduktion oder Oxidation durch das Polymer, das Tensid oder den Luftsauerstoff zu vermeiden. In der nachfolgenden Tabelle 8 sind die häufigsten gemischten Volumina (V), die entsprechende Salzkonzentrationen (c) der Salzlösung bzw. der resultierenden Reaktionsmischung, die Feststoffgehalte der Mischung ($s.c.$) sowie die mit Gleichung 13 ermittelte mittlere Filmdicke H zusammengefasst.

Tabelle 8: Häufige Mischungsverhältnisse von Salzlösungen und Polymerdispersionen mit der Salzkonzentration in der Reaktionsmischung und dem resultierenden Feststoffgehalt.

$V_{\text{Salzlösung}}$ [μL]	$c_{\text{Salzlösung}}$ [mmolL ⁻¹]	$V_{\text{Dispersion}}$ [μL]	$c_{\text{Salzmischung}}$ [μL]	$s.c.$ -Mischung [wt %]	H [μm]
2.5	12	90	0.32	19.5	160
5.0	12	90	0.63	18.9	160
10.0	12	90	1.20	18.0	160
15.0	12	90	1.71	17.1	160
20.0	12	90	2.18	16.4	160
25.0	12	90	2.61	15.7	160
30.0	12	90	3.00	15.0	160
50.0	12	90	4.29	12.9	160
10.0	20	90	2.00	16.4	160

Weiterhin wurde Kaliumhexacyanoferrat als Redoxindikator verwendet. Die oxidierte Spezies Kaliumhexacyanoferrat(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ ist als Feststoff rot und als Lösung gelb. Die reduzierte Spezies Kaliumhexacyanoferrat(II) $K_4[Fe(CN)_6]$ ist als Feststoff und als Lösung gelblich. Im allgemeinen deutschen Sprachgebrauch werden die Salze als rotes und gelbes Blutlaugensalz bezeichnet. Sie wurden als frisch hergestellte wässrige Lösungen mit einer Konzentration von 100 mmolL^{-1} verwendet und im Verhältnis 1:3 zur Polymerdispersion gegeben.

Für die Experimente unter UV-Licht konnte im Rahmen der Bachelorarbeit von XUE die in Tabelle 9 dargestellte Probenzusammensetzung für horizontal gradierbare Polymerfilme ermittelt werden.^[113] Als Grundlage diente die photochemische AgNP-Synthese nach BABAAHMID *et al.* (siehe Kapitel 5.2.3).^[55,56] Es musste ein Kompromiss zwischen Löslichkeit der Salze und Verdünnung der Polymerdispersion gefunden werden, um die Trocknungszeit gering zu halten und gleichzeitig eine sichtbare Bildung von AgNPs zu gewährleisten.^[113]

Tabelle 9: Probenzusammensetzung für die photochemische AgNP-Synthese nach XUE.^[113]

Dispersion		Wasser	AgNO ₃ -Lösung		SnCl ₂ •2H ₂ O-Lösung		NaBr-Lösung	
s.c.	V	V	c	V	c	V	c	V
[wt %]	[μL]	[μL]	[mmolL ⁻¹]	[μL]	[mmolL ⁻¹]	[μL]	[mmolL ⁻¹]	[μL]
40	45	6	20	2	9	10	40	2

Für ein optimales Ergebnis sollten die in Tabelle 9 aufgelisteten Substanzen der Reihenfolge nach von links nach rechts zusammengegeben werden.

5.2.3 Nasschemische Synthese anorganischer Nanopartikel

Um Referenzmessungen zu den in trocknenden Polymerdispersionen hergestellten MeNPs durchführen zu können, wurden Goldnanopartikel (AuNPs) und Silbernanopartikel (AgNPs) nasschemisch hergestellt. Die Versuchsdurchführungen werden im Folgenden erläutert.

Die Synthese von AuNPs in wässriger Lösung erfolgte nach der TURKEVICH-Methode.^[114] 10 mL einer wässrigen HAuCl₄ [1 mmol/L] wurden unter Rühren zum Sieden gebracht. Anschließend wurde zügig 1 mL wässrige Natriumcitratlösung [Na₃C₆H₅O₇, 2 wt %] hinzugegeben, was zur unverzüglichen Entfärbung der gelblichen Goldsäurelösung führte. Nach der Zugabe wurde in der Siedehitze 10 min gerührt. Währenddessen änderte sich die Farbe des Reaktionsgemischs spontan zu schwarz, bevor es sich zum Ende der Reaktion rot färbt.

5 Teil B: (Selbst-)Schichtung von Nanokompositen

Die AgNPs wurden nach BABAAHMID *et al.* photochemisch in wässriger Lösung hergestellt.^[56] Zu 5 mL einer wässrigen Silbernitratlösung [AgNO_3 , 1 mmol/L] wurde Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) im Molverhältnis 1:2 gegeben und unter Rühren aufgelöst. Anschließend wurden 5 mL Zinnchloridlösung [$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4.5 mmol/L] hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 10 min bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter eingeschaltetem UV-Licht ($\lambda = 366 \text{ nm}$) weiter gerührt. Die zuvor farblose Flüssigkeit färbte sich gelb.

5.3 Probencharakterisierung

5.3.1 UV-Vis-Spektroskopie

Die trockenen, mit Plasma behandelten, Polymerfilme sowie die unbehandelten Referenzen wurden mit Hilfe von UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert. Es wurde ein CARY60 UV-Vis-Spektrometer von AGILENT TECHNOLOGIES verwendet. Zur zerstörungsfreien Untersuchung von Festkörpermaterialeien war das Gerät über einen Lichtleiter mit einem REMOTE DIFFUSE REFLECTANCE ACCESSORY (DRA) ausgestattet. Der Durchmesser des Messflecks betrug ca. 1.5 mm. Die Messung erfolgte im Wellenlängenbereich 200 – 800 nm in einem Datenintervall von 0.5 nm mit einer Scanrate von 300 nm min⁻¹. Die Proben wurden für die Messung auf einem Quarzglas positioniert. Als Hintergrund wurde das Spektrum des leeren Quarzglases auf weißem Papier aufgenommen. Die Hintergrundmessung wurde von allen Probenmessungen subtrahiert. Meist, außer bei horizontaler Gradierung, wurden die Proben an drei Positionen gemessen und anschließend wurde der Mittelwert gebildet.

5.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Analyse des vertikalen Gradienten von AuNPs und AgNPs wurden nicht nur Fotos von den Querschnitten der Proben (siehe Kapitel 4.4.1.2), sondern auch Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) gemacht. Dazu wurden dünne Querschnitte der Filme angefertigt und mit Silberleitlack auf REM-Trägern befestigt. Die Schnittfläche zeigte nach oben. Die Position der Filmoberfläche wurde mit einem Punkt auf dem Träger markiert. Die REM-Bilder wurden mit einem FEI NANOLAB600 unter Betrachtung der Rückstreuielektronen aufgenommen. Die Detektion erfolgte mit einem vC-Detektor. Die zur Aufnahme erforderlichen Parameter ließen sich mit einer Spannung von 5 kV bei 21 pA und einem Arbeitsabstand von 6.2 mm beschreiben. Das Feld der horizontalen Betrachtung betrug 12.8 µm. Um einen Überblick über die vollständige Probendicke zu erlangen, wurden mehrere Bilder entlang einer Geraden zwischen Oberfläche und Film-Substrat-Grenzfläche aufgenommen (siehe Kapitel 9.4, Abbildung 83). Die Messungen waren invasiv, da der Elektronenstrahl das Polymer veränderte. Die untersuchten Bereiche waren durch Materialabtrag vom umliegenden Polymer unterscheidbar.

5.4 Ergebnisse und Diskussion

5.4.1 Vorversuche

In dieser Arbeit wird der Fragestellung nachgegangen, ob sich MeNPs durch eine Plasmabehandlung in trocknenden metallsalzhaltigen Polymerdispersionen erzeugen lassen und ob gleichzeitig eine Schichtung der Metall- und Polymernanopartikel stattfinden kann. Eine Voraussetzung für die Synthese von MeNPs in trocknenden Polymerdispersionen ist, dass die elektrochemischen Prozesse hinreichend schnell, innerhalb der Trocknungszeit, ablaufen. Da die MeNPs mittels Plasmabehandlung in-situ synthetisiert werden sollen, sind weitere Voraussetzungen eine mit Polymerdispersionen kompatible Plasmaquelle (siehe Kapitel 5.1) und Reaktionen zwischen den aktiven Spezies des Plasmas und den Salzionen in der Polymerdispersion. Um zu überprüfen, ob elektrochemische Reaktionen zwischen den aktiven Spezies eines Plasmas und in einer Polymerdispersion gelösten Salzionen stattfinden, wurden Polymerdispersionen mit gelblicher Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung $K_4[Fe(CN)_6]$ und gelber Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung $K_3[Fe(CN)_6]$ als Redoxindikatoren mit der klassischen DBE-Plasmaquelle behandelt (siehe Kapitel 5.1.1). $K_4[Fe(CN)_6]$ -haltige Polymerdispersionen erschienen farblos und $K_3[Fe(CN)_6]$ -haltige gelb. Die Probenzusammensetzung ließ sich mit einem Volumen der Polymerdispersion von $V_{Dispersion} = 90 \mu L$, einem Volumen der zugegebenen $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lösung von $V_{K_4[Fe(CN)_6]} = 30 \mu L$, einer $K_4[Fe(CN)_6]$ -Konzentration der Salzlösung von $c_{K_4[Fe(CN)_6]} = 100 \text{ mmolL}^{-1}$, einer Salzkonzentration im Reaktionsgemisch von $c_{K_4[Fe(CN)_6], Mix} = 25 \text{ mmolL}^{-1}$, einem Probendurchmesser von $D = 12 \text{ mm}$ und einer Trockenfilmdicke von $H = 160 \mu m$ beschreiben. Die Farbänderung der Polymerdispersion mit $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lösung nach 90 s Plasmabehandlung ist in Abbildung 61 zu sehen.

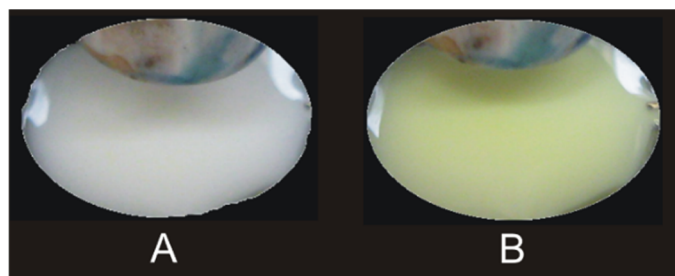


Abbildung 61: 90 μL Polymerdispersion mit 30 μL $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lösung mit $c_{K_4[Fe(CN)_6]} = 100 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{K_4[Fe(CN)_6], Mix} = 25 \text{ mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu m$ vor (A) und nach der Plasmabehandlung (B).

5 Teil B: (Selbst-)Schichtung von Nanokompositen

In Abbildung 61 kann beobachtet werden, dass sich die zuvor farblose Polymerdispersion mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ durch die Plasmabehandlung gelb färbt. Über der Probe ist der untere Rand der Plasmaelektrode zu erkennen. Bei der Polymerdispersion mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ konnte keine deutliche Entfärbung erkannt werden. Da die klassische DBE-Plasmaquelle in Luft reaktive Sauerstoffspezies produziert, war eine Oxidationsreaktion zu erwarten.^[111]

Um eine optimale Dauer der Plasmabehandlung zu ermitteln, wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von HOCHSTÄDT die Behandlungsdauer mit der klassischen DBE-Plasmaquelle variiert.^[115] Die Zusammensetzung der Probe war $V_{\text{Dispersion}} = 70 \mu\text{L}$, $V_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 70 \mu\text{L}$, $c_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 100 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6],\text{Mix}} = 50 \text{ mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 124 \mu\text{m}$. Die Ergebnisse der UV-Vis Messungen sind in Abbildung 62 zusammengefasst. Die Absorption des Hintergrunds wurde von den Spektren der behandelten Dispersion abgezogen. Anschließend wurden die einzelnen Spektren an der y-Achse zur besseren Vergleichbarkeit verschoben.

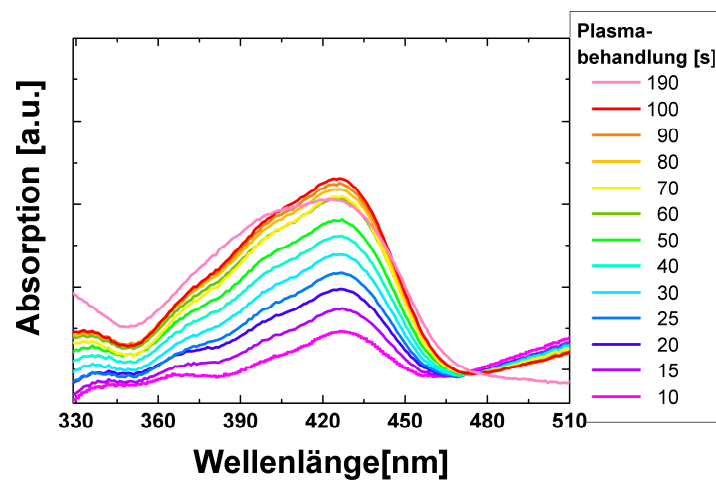


Abbildung 62: Ergebnisse der UV-Vis-Spektroskopie von Polymerdispersionen mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ nach unterschiedlichen Behandlungszeiten mit der klassischen DBE-Plasmaquelle und $V_{\text{Dispersion}} = 70 \mu\text{L}$, $V_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 70 \mu\text{L}$, $c_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 100 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6],\text{Mix}} = 25 \text{ mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 124 \mu\text{m}$ nach HOCHSTÄDT.^[115]

Die UV-Vis-Spektren der plasmabehandelten Polymerdispersionen mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in Abbildung 62 zeigen einen Absorptionspeak bei $\lambda_{\text{max}} \approx 425 \text{ nm}$. Mit steigender Behandlungsdauer nimmt die Absorption des blauen Lichts zu. Es wird deutlich, dass sich $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -haltige Polymerdispersionen mit fortschreitender Plasmabehandlung intensiver gelb verfärbten und eine Oxidation zu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ stattfand. Ab einer Behandlungsdauer von ca. 60 s war keine starke Zunahme des Absorptionspeaks mehr festzustellen. Das $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ war vollständig oxidiert. Die Dauer der Plasmabehandlungen wurde für weitere Versuche mit der klassischen DBE-Plasmaquelle auf 90 s festgelegt.

5 Teil B: (Selbst-)Schichtung von Nanokompositen

Da AgNPs antimikrobielle Eigenschaften besitzen, wäre eine hohe AgNP-Konzentration an der Polymerfilmoberfläche wünschenswert (siehe Kapitel 2.3.4). Durch die in-situ Synthese mit Plasma oder UV-Vis Strahlung sollten die Reduktionsreaktionen bevorzugt an der Oberfläche der trocknenden Polymerdispersion ablaufen. Die Eindringtiefe des Lichts ist durch die Trübheit der Polymerdispersion begrenzt und auch die Eindringtiefe der aktiven Spezies des Plasmas sollte gering sein. Um die hohe MeNP-Konzentration an der Oberfläche aufrecht zu erhalten, sollte die Diffusionsgeschwindigkeit der MeNPs gegenüber der Trocknungszeit gering sein. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Metallionen muss jedoch groß genug sein, um der Verarmung der Metallionen an der Dispersionsoberfläche durch die MeNP-Synthese entgegenzuwirken. Es wurde angenommen, dass im Zustand der dichten Kugelpackung am Ende von Phase I der Filmbildung die Viskosität der Polymerdispersion hoch genug ist, um eine Diffusion der MeNPs zu vermeiden (siehe Kapitel 2.2). Eine Einschränkung der Reaktivität durch die Bildung einer isolierenden Haut auf der Polymerdispersion war zusätzlich denkbar.

Um einen geeigneten Zeitpunkt der Plasmabehandlung zu ermitteln, wurden $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -haltige Polymerdispersionen gleicher Zusammensetzung nach unterschiedlich langen Trocknungszeiten für 90 s dem klassischen DBE-Plasma ausgesetzt. Die Probenzusammensetzung ließ sich mit $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 30 \mu\text{L}$, $c_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 100 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6],\text{Mix}} = 25 \text{ mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$ beschreiben. Die Färbung der getrockneten Proben ist in Abbildung 63 dargestellt.

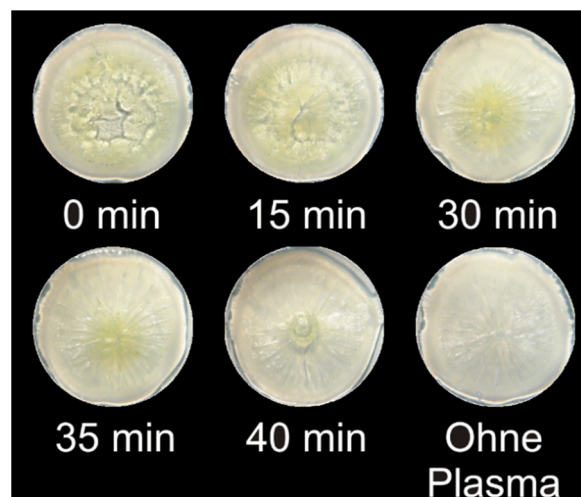


Abbildung 63: Färbung der Polymerdispersionen mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ nach unterschiedlichen Trocknungszeiten vor der Behandlung mit dem klassischen DBE-Plasma und $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 30 \mu\text{L}$, $c_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 100 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6],\text{Mix}} = 25 \text{ mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$.

5 Teil B: (Selbst-)Schichtung von Nanokompositen

In Abbildung 63 ist zu erkennen, dass der Polymerfilm nur dort gelb ist, wo er während der Plasmabehandlung als Polymerdispersion vorlag. Hatte die Plasmabehandlung direkt nach dem Auftragen der Polymerdispersion stattgefunden, war das gesamte Zentrum des Polymerfilms gelb. Zusätzlich war ein schmaler farbloser Rand sichtbar. Die Breite des farblosen Randbereichs nahm mit steigender Trocknungszeit vor der Plasmabehandlung zu. Die Oxidation des $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ lief nur in der flüssigen plasmabehandelten Phase ab. Die unbehandelte Probe zeigte keine Verfärbung. Der Zeitpunkt der Plasmabehandlung ermöglicht durch die Trocknung von außen nach innen einen horizontalen Gradienten. Die Analyse der Querschnitte im Rahmen des Internships von MÜLLER zeigte keine vertikale Schichtung.^[116]

Die zuvor erwähnten Redoxindikatoren wurden ebenfalls für Experimente mit dem Disc-Jet Plasma eingesetzt (siehe Kapitel 5.1.2). Die Probenzusammensetzung war $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 10 \mu\text{L}$ bzw. $V_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 10 \mu\text{L}$, $c_{\text{Salz}} = 100\text{mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz,Mix}} = 10 \text{mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$. Die Farbänderungen der Polymerfilme mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ nach 72 s Plasmabehandlung sind in Abbildung 64 im Vergleich zu unbehandelten Probe analoger Zusammensetzung zu sehen.

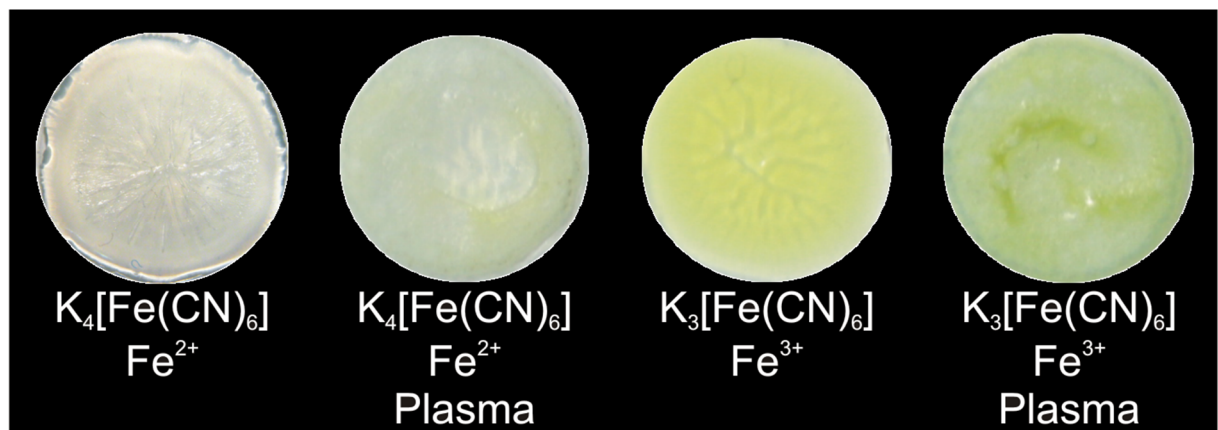


Abbildung 64: Vergleich unbehandelte und mit Disc-Jet Plasma behandelte Polymerdispersionen mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sowie $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 10 \mu\text{L}$ bzw. $V_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 10 \mu\text{L}$, $c_{\text{Salz}} = 100\text{mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz,Mix}} = 10 \text{mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$.

Die unbehandelte Polymerdispersion mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in Abbildung 64 ist farblos. Die plasmabehandelte Probe analoger Zusammensetzung ist am rechten Rand gelblich. Das Disc-Jet Plasma wirkt leicht oxidierend. Da nur der Gasstrom durch die Plasmadüse aus Argon und Wasserstoff bestand, es sich bei der Umgebungsluft jedoch um Luft handelte, liegt die Vermutung nahe, dass im äußeren Bereich des Plasmas aktive Sauerstoffspezies vorhanden waren. Diese führten zur schwachen Oxidation des $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Der unbehandelte Polymerfilm mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in Abbildung 64 ist gelb. Der plasmabehandelte Film analoger

Zusammensetzung ist gelblich. Die Veränderung der Farbe lässt sich auf Reduktionsprozesse zurückführen. Die reduzierende Wirkung wasserstoffhaltiger Atmosphären und Plasmen ist aus der Literatur bekannt und wurde beispielsweise von SABAT *et al.*^[117] und HENKEL *et al.*^[118] beschrieben.

Um den Einfluss der zugegebenen Salzlösungen und der Plasmabehandlung auf das Polymer zu untersuchen, wurden Raman-Spektren eines reinen unbehandelten Polymerfilms, eines HAuCl_4 -haltigen unbehandelten Polymerfilms, eines reinen mit der klassischen DBE-Plasmaquelle behandelten Polymerfilms, eines HAuCl_4 -haltigen mit der Disc-Jet Plasmaquelle behandelten Polymerfilms und eines Polymerfilms mit zuvor synthetisierten AuNPs aufgenommen. Diese sind in Abbildung 65 zusammengefasst. Dabei wurden die Raman-Spektren an der y-Achse zur einfacheren Vergleichbarkeit verschoben. Die Proben konnten mit folgenden Parametern beschrieben werden: $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{HAuCl}_4} = 10 \mu\text{L}$, $c_{\text{Salz}} = 12 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz, Mix}} = 1.2 \text{ mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$. Zu beachten ist, dass es sich bei den Polymerdispersionen, außer bei der mit der klassischen DBE-Plasmaquelle behandelten, um die gleiche Ausgangspolymerdispersion handelte. Die mit der klassischen DBE-Plasmaquelle behandelte Polymerdispersion war wie in Kapitel 4.1.2 zusätzlich mit Vernetzungsmittel formuliert.

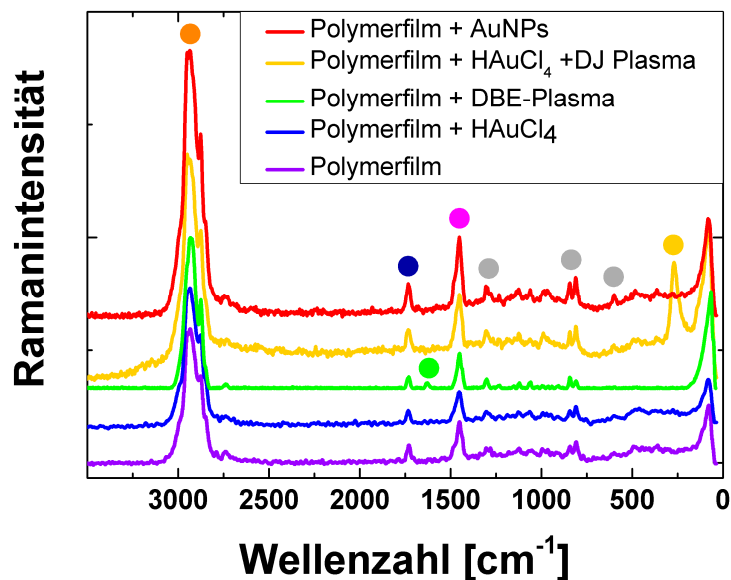


Abbildung 65: Raman-Spektren von reinen und salzhaltigen sowie unbehandelten und plasmabehandelten Polymerfilmen mit $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{HAuCl}_4} = 10 \mu\text{L}$, $c_{\text{Salz}} = 12 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz, Mix}} = 1.2 \text{ mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$. Die Abbildung ist modifiziert und stammt aus Referenz [112]. © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

Die Zuordnung der Ramanpeaks in Abbildung 65 erfolgte nach HESSE und ist mit farbigen Punkten im Diagramm gekennzeichnet.^[83] Alle Spektren zeigen einen breiten Peak bei

5 Teil B: (Selbst-)Schichtung von Nanokompositen

2900 cm^{-1} , der charakteristisch für die Streckschwingungen von $-\text{CH}-$ und $-\text{CH}_3$ -Gruppen ist (oranger Punkt). Bei 1730 cm^{-1} kann die $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung beobachtet werden (dunkelblauer Punkt). Dem Peak bei 1450 cm^{-1} werden die Deformationsschwingungen der $>\text{CH}_2$ -Gruppen zugeordnet (rosa Punkt). Charakteristische Schwingungen der $\text{C}-\text{O}-$, $\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3-$ bzw. $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ -Gruppen zeigen sich bei 1300, 800 und 600 cm^{-1} (grauer Punkt).^[119]

Bei weiterer Betrachtung von Abbildung 65 lässt sich feststellen, dass die Raman-Spektren des reinen unbehandelten Polymerfilms (violett), des unbehandelten HAuCl_4 -haltigen Polymerfilms (blau) und des AuNP-haltigen Polymerfilms (rot) gleich sind. Durch die geringe HAuCl_4 -Konzentration sind die Schwingungen des AuCl_4^- -Ions im Bereich 360 – 320 cm^{-1} im Spektrum nicht sichtbar ^[120].

Beim HAuCl_4 -haltigen, mit dem Disc-Jet Plasma behandeltem Polymerfilm (gelb), kann ein zusätzlicher Peak bei 272 cm^{-1} beobachtet werden (gelber Punkt). Dieser konnte der Adsorption von Chloridionen auf Goldoberflächen, in diesem Fall auf AuNPs, zugeordnet werden.^[121]

Der reine, mit der klassischen DBE-Plasmaquelle behandelte Polymerfilm (grün) zeigt zusätzlich einen Peak bei 1630 cm^{-1} (grüner Punkt). Es handelte sich um eine mit Vernetzungsmittel versetzte Polymerdispersion, die durch Bildung einer Iminbindung diesen Peak zeigte. Außerdem war nach der energiereicheren Behandlung mit der Disc-Jet Plasmaquelle der charakteristische Peak der $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung bei 1630 cm^{-1} im Raman-Spektrum des Polymerfilms nicht sichtbar. Deshalb wird davon ausgegangen, dass dieser Peak der in Kapitel 4.4.2 untersuchten Keto-Hydrazin-Vernetzungsreaktion geschuldet ist. Nach den Plasmabehandlungen wurden deshalb bei beiden Plasmaquellen keine auf Degradation des Polymers hinweisenden Schwingungen detektiert. Da die plasmabehandelten Polymerfilme weiterhin keine optischen Veränderungen, wie Verfärbungen oder den charakteristischen Geruch des Monomers aufwiesen, wurde davon ausgegangen, dass keine Degeneration des Polymers stattgefunden hat. Für eine zusätzliche Analyse der Molmassenverteilungen mittels Gelpermeationschromatographie waren die Molmassen des Polymers zu hoch, sodass die Werte zum einen außerhalb der Kalibrierung lagen und zum anderen die Polymerketten die Säulen verstopften.

5.4.2 Goldnanopartikelsynthese durch Plasmabehandlung

Ein Ziel dieser Arbeit war die Synthese von MeNPs in trocknenden Polymerdispersionen. Unter anderem wurde die Herstellung von AuNPs durch Plasmabehandlung untersucht. Einerseits ist die Synthese für AuNPs robust und zuverlässig, sodass keine zusätzlichen Mediatoren wie beispielsweise bei der Synthese von AgNPs eingesetzt werden müssen und problemlos Referenzpartikel synthetisiert werden können. Andererseits kann durch ein hohes Maß an Literaturbekanntheit auf Referenzwerte zum Beispiel für die Plasmonenresonanz oder alternative Synthesemethoden zurückgegriffen werden.^[60,122]

Die klassische DBE-Plasmaquelle zeigte eine oxidierende Wirkung auf den Redoxindikator Kaliumhexacyanoferrat(II), $K_4[Fe(CN)_6]$ (siehe Kapitel 5.4.1). Jedoch konnte bei $HAuCl_4$ im Rahmen des Internships von MÜLLER eine reduzierende Wirkung nachgewiesen werden. Es wurden charakteristisch rotgefärbte AuNPs in der Polymerdispersion gebildet (siehe Kapitel 2.3.4).^[116] Das Aussehen der $HAuCl_4$ -haltigen Polymerdispersion vor und nach der Plasmabehandlung ist in Abbildung 66 dargestellt. Die Probenzusammensetzung ließ sich mit $V_{Dispersion} = 100 \mu L$, $V_{HAuCl_4} = 200 \mu L$, $c_{HAuCl_4} = 1 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{Salz,Mix} = 0.67 \text{ mmolL}^{-1}$, $A = 2.25 \text{ cm}^2$ und $H = 90 \mu m$ zusammenfassen. Die Zeit der Plasmabehandlung betrug hier 270 s.

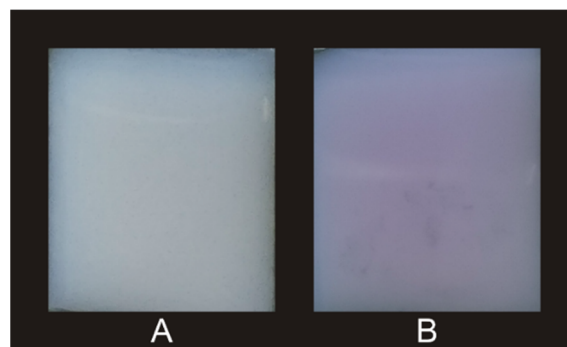


Abbildung 66: 100 μL Polymerdispersion mit 200 μL $HAuCl_4$ -Lösung mit $c_{HAuCl_4} = 1 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{HAuCl_4,Mix} = 0.67 \text{ mmolL}^{-1}$, $A = 2.25 \text{ cm}^2$ und $H = 90 \mu m$ vor (A) und nach 270 s Plasmabehandlung (B) mit der klassischen DBE-Plasmaquelle. Aufnahmen von MÜLLER.^[116]

In Abbildung 66 ist die Farbänderung einer $HAuCl_4$ -haltigen Polymerdispersion nach 270 s Plasmabehandlung zu beobachten. In Abbildung 66 A ist die Polymerdispersion vor der Plasmabehandlung farblos. In Abbildung 66 B erscheint sie nach 270 s Plasmabehandlung rosa. Die Farbänderung ist auf die Entstehung von kolloidalen AuNPs mit charakteristisch roter Farbe zurückzuführen. Die Färbung entsteht durch die Absorption grünen Lichts durch Plasmonenresonanz ($\lambda = 521 \text{ nm}$ bei $D_{AuNP} = 21.7 \text{ nm}$).^[13]

Um den Einfluss des klassischen DBE-Plasmas zu untersuchen und die Färbung zu charakterisieren, wurden im Rahmen des Internships von MÜLLER UV-Vis-Spektren der getrockneten Polymerdispersionen aufgenommen.^[116] Diese sind in der nachfolgenden Abbildung 67 dargestellt. Zur verbesserten Übersicht wurden die Spektren an der y-Achse verschoben. Hier wurde die Hintergrundmessung nicht von den Spektren subtrahiert. Die Probenparameter ließen sich mit $V_{\text{Dispersion}} = 100 \mu\text{L}$, $V_{\text{HAuCl}_4} = 200 \mu\text{L}$, $c_{\text{HAuCl}_4} = 1 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz,Mix}} = 0.67 \text{ mmolL}^{-1}$, $A = 2.25 \text{ cm}^2$ und $H = 90 \mu\text{m}$ beschreiben. Die Zeit der Plasmabehandlung mit der klassischen DBE-Plasmaquelle betrug 0, 90, 180 und 270 s. Als Referenz wurde eine Mischung aus der gleichen Polymerdispersion und nach der TURKEVICH-Methode nasschemisch synthetisierten AuNPs mit $V_{\text{Dispersion}} = 100 \mu\text{L}$ und $V_{\text{AuNP}} = 200 \mu\text{L}$ verwendet (siehe Kapitel 5.2.3)

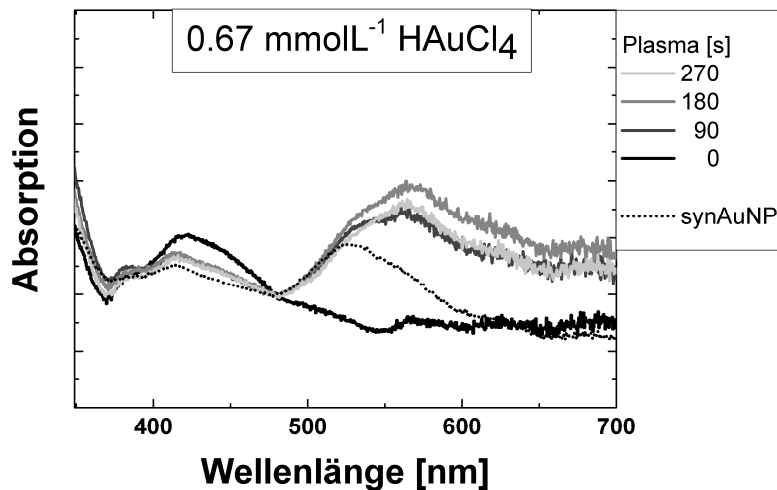


Abbildung 67: UV-Vis-Spektren trockener mit dem DBE-Plasma behandelter Polymerfilme mit HAuCl_4 mit $V_{\text{Dispersion}} = 100 \mu\text{L}$, $V_{\text{HAuCl}_4} = 200 \mu\text{L}$, $c_{\text{HAuCl}_4} = 1 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz,Mix}} = 0.67 \text{ mmolL}^{-1}$, $A = 2.25 \text{ cm}^2$, $H = 90 \mu\text{m}$ und Behandlungszeiten von 0, 90, 180 und 270 s sowie einer Referenz mit chemisch synthetisierten AuNPs.

In Abbildung 67 ist bei den UV-Vis-Spektren der plasmabehandelten Polymerfilme mit HAuCl_4 ein Absorptionspeak bei $\lambda \approx 565 \text{ nm}$ zu beobachten. Das Spektrum des unbehandelten Polymerfilms zeigt diesen Absorptionspeak nicht. Das Spektrum des Polymerfilms mit zuvor nasschemisch synthetisierten AuNPs besitzt im selben Bereich bei $\lambda \approx 530 \text{ nm}$ einen Absorptionspeak. Die Wellenlänge des absorbierten Lichts hängt bei der Plasmonenresonanz von der Größe bzw. der Größenverteilung der Partikel ab.^[60] Die Verschiebung des Absorptionsmaximums zu höheren Wellenlängen weist darauf hin, dass durch die Plasmabehandlung größere AuNPs entstanden waren als durch die nasschemische Synthese. Die Peakverbreiterung resultiert aus einer breiteren Partikelgrößenverteilung. Mit der

5 Teil B: (Selbst-)Schichtung von Nanokompositen

klassischen DBE-Plasmaquelle konnten AuNPs in einer trocknenden Polymerdispersion hergestellt werden.

Die Reduktion anderer Metalle wie Silber, Kupfer und Platin mit dieser Plasmaquelle konnte nicht nachgewiesen werden, was die spezielle Plasmaelektrochemie von HAuCl_4 zeigt. Denn die Entstehung von AuNPs aus HAuCl_4 konnte im Gegensatz zu AgNPs nicht nur an einer flüssigen Plasmakathode, sondern auch an einer flüssigen Plasmaanode von SHIRAI *et al.* beobachtet werden.^[123] Während die Reduktion von Metallionen und die anschließende Entstehung von MeNPs an einer Kathode durch Elektronenaufnahme erfolgt, ist der Mechanismus der Bildung von AuNPs an einer flüssigen Plasmaanode nicht vollständig geklärt. Es wird angenommen, dass positivgeladene Plasmaionen zur Dissoziation von AuCl_4^- -Ionen führen, die anschließend durch aktiven Wasserstoff reduziert werden.^[123] Der aktive Wasserstoff wird durch die Wechselwirkungen an der Plasma-Flüssigkeits-Grenzfläche gebildet. PATEL *et al.* konnten einen Zusammenhang von AuNP-Erzeugung und plasmainduzierter H_2O_2 -Bildung herstellen.^[124]

Weiterhin wurde die Wirkung der Disc-Jet Plasmaquelle auf HAuCl_4 -haltige Polymerdispersionen untersucht (siehe Kapitel 5.1.2). Bei der Plasmabehandlung zeigte sich ebenfalls eine Farbänderung der Polymerdispersion von farblos zu rosa. Die trockenen Polymerfilme wurden mit UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert und sowohl der Einfluss der HAuCl_4 -Konzentration als auch der Behandlungsdauer analysiert. Die Probenparameter ließen sich mit $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{HAuCl}_4} = 2.5, 5, 10, 25 \mu\text{L}$, $c_{\text{HAuCl}_4} = 12 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz,Mix}} = 0.32, 0.63, 1.20 \text{ und } 2.62 \text{ mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$ beschreiben. Die Disc-Jet Plasmaquelle wurde verwendet und die Behandlungszeit betrug 27, 30, 70 und 72 s. Die Ergebnisse sind in Abbildung 68 zusammengefasst, wobei die Spektren zur Übersicht an der y-Achse verschoben wurden.

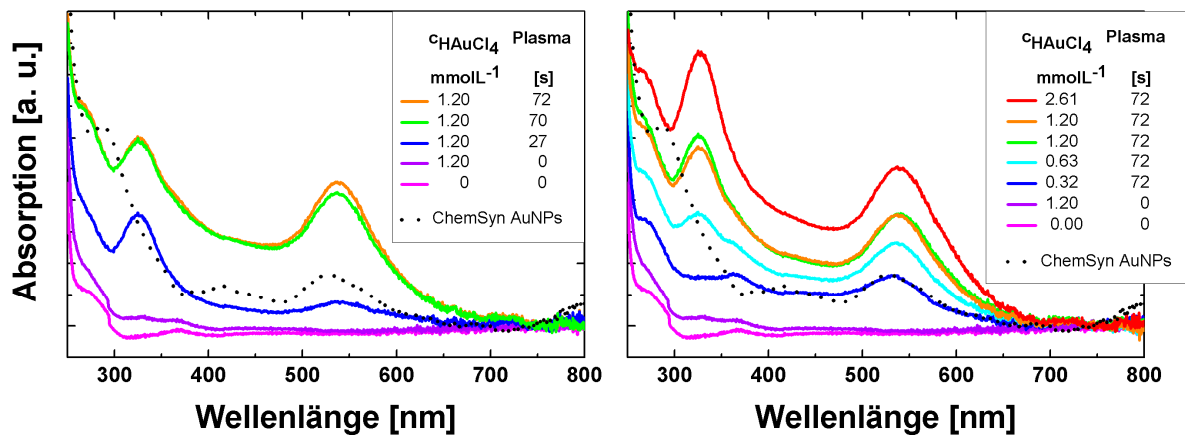


Abbildung 68: UV-Vis-Spektren der mit dem Disc-Jet Plasma behandelten Polymerfilme mit HAuCl_4 mit $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{HAuCl}_4} = 2.5, 5, 10, 25 \mu\text{L}$, $c_{\text{HAuCl}_4} = 12 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz,Mix}} = 0.32, 0.63, 1.20$ und 2.62 mmolL^{-1} , $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$. Verwendet wurde die Disc-Jet Plasmaquelle für 27, 30, 70 und 72 s. Die Abbildung ist modifiziert und stammt aus [112]. © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

Die UV-Vis-Spektren der plasmabehandelten Polymerdispersionen mit HAuCl_4 in Abbildung 68 zeigen einen Absorptionspeak bei $\lambda \approx 550 \text{ nm}$. Diese Wellenlänge ist charakteristisch für die Plasmonenresonanz von AuNPs.^[13] Im Vergleich zu den AuNPs, die mit der klassischen DBE-Plasmaquelle hergestellt wurden, liegt das Peakmaximum bei kleineren Wellenlängen und der Peak ist schmaler. Die durch Plasmabehandlung in trocknenden Polymerdispersionen synthetisierten AuNPs zeigen ein ähnliches UV-Vis-Spektrum wie die nasschemisch hergestellten AuNPs. Die Partikelgröße sowie die Partikelgrößenverteilung der AuNPs sind ähnlich. Neben dem Absorptionspeak bei $\lambda \approx 550 \text{ nm}$ wird bei allen AuNP-haltigen Polymerfilmen ein weiterer Peak bei kleineren Wellenlängen von $\lambda \approx 330 \text{ nm}$ beobachtet. Die Konzentration von 1.20 mmolL^{-1} erscheint in Abbildung 68 (rechts) doppelt, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

Das Disc-Jet Plasma beschleunigte im Gegensatz zum klassischen DBE-Plasma zusätzlich den Trocknungsprozess. Eine Erwärmung der Proben konnte im Rahmen der Projektarbeit von BOMHARDT nachgewiesen werden (siehe Kapitel 5.1.2 und 9.4 in Abbildung 82).^[112] Die Polymerdispersionen trockneten während der Plasmabehandlung jedoch nicht vollständig, sondern bildeten eine sichtbare Haut (siehe Kapitel 5.4.3, Abbildung 72). Zur Untersuchung eines vertikalen Konzentrationsgradienten wurden Querschnitte hergestellt und mit optischer Mikroskopie sowie REM analysiert (siehe Kapitel 4.4.1.2 und 5.3.2). Die Ergebnisse der optischen Mikroskopie von zwei Proben unterschiedlicher HAuCl_4 -Konzentration sind in Abbildung 69 dargestellt. Die Probenparameter waren $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{HAuCl}_4} = 50$ und

5 Teil B: (Selbst-)Schichtung von Nanokompositen

5 μL , $c_{\text{HAuCl}_4} = 12 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz,Mix}} = 4.29$ und 0.63 mmolL^{-1} , $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$.

Die Behandlungszeit mit der Disc-Jet Plasmaquelle betrug ca. 72 s.

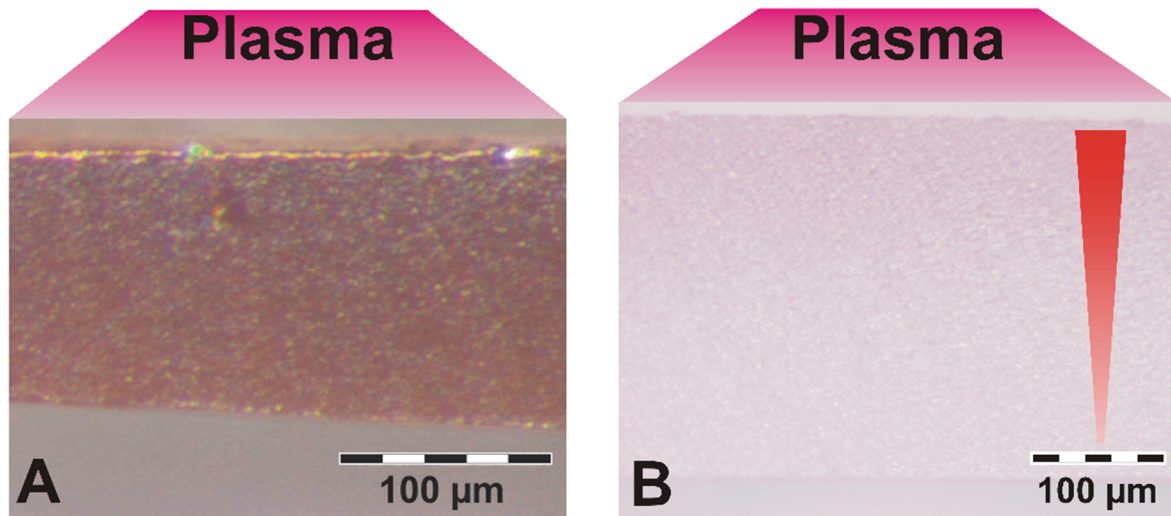


Abbildung 69: Mikroskopische Aufnahmen von Querschnitten der mit der Disc-Jet Plasma behandelten Polymerfilme mit HAuCl_4 mit $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{HAuCl}_4} = 50$ und $5 \mu\text{L}$, $c_{\text{HAuCl}_4} = 12 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz,Mix}} = 4.29$ (A) und 0.63 mmolL^{-1} (B), $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$. Die Behandlungszeit mit der Disc-Jet Plasmaquelle betrug ca. 72 s. Die Abbildung stammt aus [112]. © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

In Abbildung 69 wird deutlich, dass die Schichtung der Nanokomposite von der Konzentration der HAuCl_4 abhängt. Ist die Konzentration hoch genug, kann wie in Abbildung 69 A eine Goldschicht auf dem Polymerfilm beobachtet werden. Die Schichtdicke kann anhand der Mikroskopaufnahme auf weniger als $1 \mu\text{m}$ geschätzt werden. Der Polymerfilm ist durch die simultane Bildung von AuNPs rotgefärbt.

War die Konzentration der HAuCl_4 wie in Abbildung 69 B gering, wurde keine Abscheidung einer Goldschicht beobachtet. Das Partikelwachstum wurde auf der Nanometerskala gestoppt. Nasschemische Syntheseprotokolle beinhalten Citrat, um die Nanopartikel zu stabilisieren. In der trocknenden Polymerdispersion war ein Tensid enthalten, das diese Rolle übernahm. In Abbildung 69 B wird ein Farbgradient deutlich. Die Oberfläche des Films ist rötlich und die Unterseite ist fast transparent. Dies deutet darauf hin, dass sich mehr AuNPs an der Oberfläche des Polymerfilms befanden, als an der Film-Substrat-Grenzfläche.

Zur Analyse der AuNP-Verteilung wurden REM-Aufnahmen der Querschnittsfläche eines Polymerfilms gemacht (siehe Kapitel 5.3.2). In Abbildung 70 ist die Querschnittsfläche einer Probe mit den Parametern $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{HAuCl}_4} = 10 \mu\text{L}$, $c_{\text{HAuCl}_4} = 12 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz,Mix}} = 1.2 \text{ mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$ dargestellt. Die Aufnahme des

5 Teil B: (Selbst-)Schichtung von Nanokompositen

Querschnitts zeigt einen Bereich an der Filmoberfläche, an der die Plasmabehandlung stattgefunden hat. Die Behandlungszeit mit der Disc-Jet Plasmaquelle war ca. 72 s.

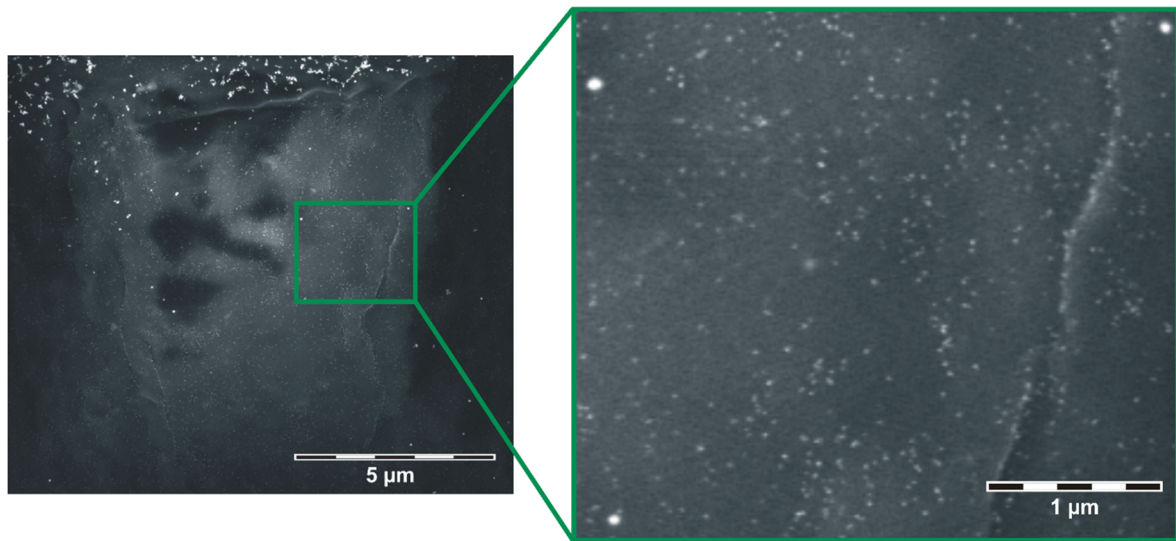


Abbildung 70: REM-Aufnahme an der Oberfläche eines mit dem Disc-Jet Plasma behandelten Polymerfilms mit HAuCl_4 mit $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{HAuCl}_4} = 10 \mu\text{L}$, $c_{\text{HAuCl}_4} = 12 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz,Mix}} = 1.2 \text{ mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$. Die Behandlungszeit mit der Disc-Jet Plasmaquelle war ca. 72 s. Die Abbildung stammt aus [112].
© IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

Bei der Betrachtung von Abbildung 70 wird durch den starken Kontrast der REM-Aufnahme deutlich, dass sich AuNPs im Polymerfilm befinden. Der Partikeldurchmesser der sphärischen Partikel wurde bestimmt und betrug 25 – 30 nm. Die Aufnahme befindet sich vergrößert im Anhang in Kapitel 9.4 in Abbildung 83. Zusätzlich können an der Filmoberfläche auch größere Agglomerate beobachtet werden.

Um den vertikalen Gradienten der AuNPs zu untersuchen, wurden Aufnahmen entlang einer Linie von der Filmoberfläche zur Film-Substrat-Grenzfläche über den Querschnitt des Polymerfilms aus Abbildung 70 gemacht. Über drei Aufnahmen wurde ein Raster gelegt und die Partikel in Feldern bekannter Größe gezählt (siehe Kapitel 9.4 in Abbildung 83 und Abbildung 84). Die Ergebnisse sind in Abbildung 71 zusammengefasst.

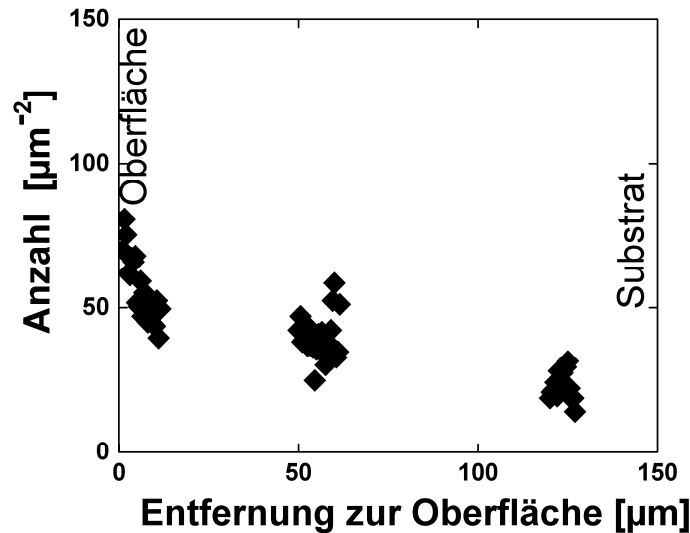


Abbildung 71: Gezählte AuNPs aus REM-Aufnahmen eines mit Disc-Jet Plasma behandelten Polymerfilms mit HAuCl_4 mit $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{HAuCl}_4} = 10 \mu\text{L}$, $c_{\text{HAuCl}_4} = 12 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz,Mix}} = 1.2 \text{ mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$. Die Behandlungszeit mit der Disc-Jet Plasmaquelle war ca. 72 s. Die Abbildung stammt aus [112]. © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

Nach Gleichung 13 betrug $H = 160 \mu\text{m}$. An der untersuchten Position im Zentrum des Films lag die gemessene Filmdicke jedoch bei $127 \mu\text{m}$. AuNPs konnten über den gesamten Querschnitt beobachtet werden. In Abbildung 71 zeigt sich jedoch, dass die Anzahl der AuNPs von der Filmoberfläche zur Film-Substrat-Grenzfläche hin abnimmt. Mit dem Disc-Jet Plasma konnten sowohl AuNPs in trocknenden Polymerdispersionen in-situ synthetisiert als auch gradiert werden. Bei Verwendung der klassischen DBE-Plasmaquelle konnte keine Gradierung der AuNPs nachgewiesen werden. Eine Reduktion von Kupferionen konnte auch mit dem Disc-Jet Plasma nicht nachgewiesen werden.

5.4.3 Silbernanoartikelsynthese durch Plasmabehandlung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten neben AuNPs auch AgNPs in trocknenden Polymerdispersionen hergestellt werden. Im vorausgehenden Kapitel 5.4.2 wurde die erfolgreiche in-situ Synthese von AuNPs diskutiert. Eine Anwendung für (selbst-)schichtende Nanokompositmaterialien aus metallischen und polymeren Partikeln stellen antimikrobielle Beschichtungen dar (siehe Kapitel 2.3.4). Voraussetzung dafür ist die Übertragung antimikrobieller Eigenschaften von beispielsweise AgNPs auf die Lackierung.^[5,11,63]

Im Gegensatz zu AuNPs ließen sich AgNPs nicht mit Hilfe der klassischen DBE-Plasmaquelle erzeugen. Dies war auf die überwiegend oxidierenden Eigenschaften eines Sauerstoffplasmas zurückzuführen.^[111] Allerdings konnten bei der Disc-Jet Plasmaquelle Reduktionsprozesse von Silberionen beobachtet werden. Das Aussehen einer Ag_2SO_4 -haltigen

5 Teil B: (Selbst-)Schichtung von Nanokompositen

Polymerdispersion direkt nach der Plasmabehandlung (A) und nach der Filmbildung (B) ist in Abbildung 72 dargestellt. Die Probenzusammensetzung war: $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 10 \mu\text{L}$, $c_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 20 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz,Mix}} = 2.0 \text{ mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$. Die Zeit der Plasmabehandlung betrug ca. 72 s.

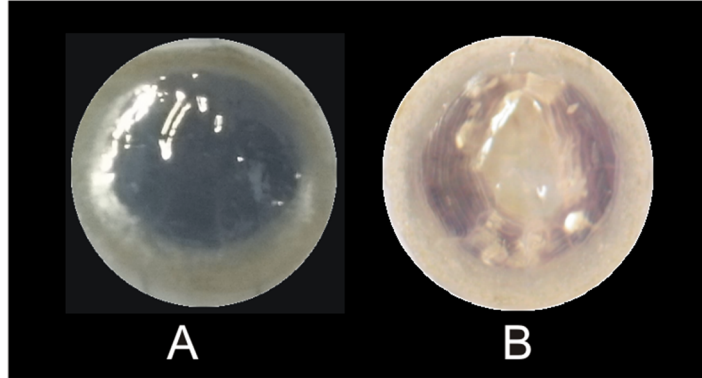


Abbildung 72: Aussehen der mit dem Disc-Jet Plasma behandelten Polymerdispersion mit Ag_2SO_4 direkt nach der Plasmabehandlung (A) und nach der Filmbildung (B) mit $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 10 \mu\text{L}$, $c_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 20 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz,Mix}} = 2.0 \text{ mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$. Die Einsatzzeit des Disc-Jet Plasmas betrug ca. 72 s.

In Abbildung 72 A wird deutlich, dass bei der Plasmabehandlung einer Ag_2SO_4 -haltigen Polymerdispersion mit dem Disc-Jet Plasma eine Silberschicht an der Oberfläche der Dispersion abgeschieden wurde. Eine Gelbfärbung der Polymerdispersion durch die Bildung von AgNPs, die auf Grund ihrer Plasmonenresonanz blaues Licht absorbieren, wurde erwartet. Im Gegensatz dazu entstand eine geschlossene, silberne Schicht mit metallischem Glanz im Zentrum der flüssigen Polymerdispersion. Durch die Trocknung riss diese Schicht auf. Außerdem zeigte sich eine beschleunigte Trocknung der Polymerdispersion. Der nicht glänzende Randbereich wirkt bereits trocken, an der Trocknungsfront auf der linken Seite ist eine Lichtreflektion deutlich. Zusätzlich konnte Hautbildung beobachtet werden. In Abbildung 72 B ist der getrocknete Film dargestellt. Die geschlossene Silberschicht ist auf Grund der Wasserverdunstung gerissen.

5 Teil B: (Selbst-)Schichtung von Nanokompositen

Um die in Abbildung 72 sichtbare Silberschicht zu analysieren, wurde sie mit Hilfe eines optischen Mikroskops untersucht. Die Mikroskopaufnahmen von zwei unterschiedlichen Vergrößerungen sind in Abbildung 73 zusammengefasst.

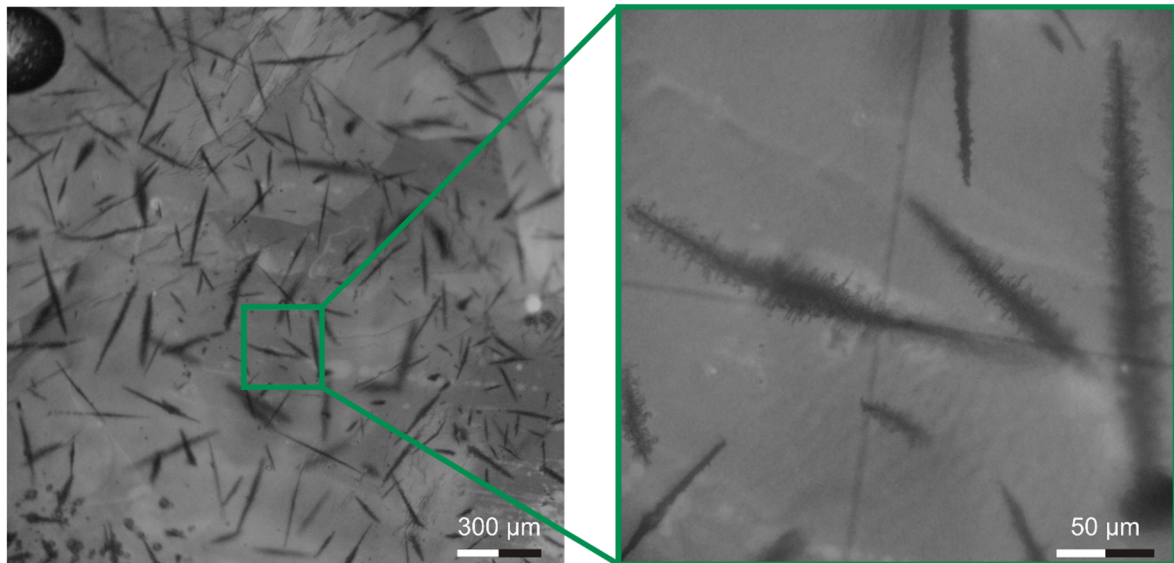


Abbildung 73: Mikroskopaufnahmen der in Abbildung 72 B gezeigten Silberschicht mit folgenden Probenparametern: $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 10 \mu\text{L}$, $c_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 20 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz,Mix}} = 2.0 \text{ mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$. Die Einsatzzeit des Disc-Jet Plasmas betrug ca. 72 s. Die Abbildung stammt aus [112]. © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

Die in Abbildung 73 sichtbaren Silberpartikel sind stäbchenförmig und ihre Größenordnung befindet sich im Mikrometerbereich. Auch bei niedrigen Konzentrationen und kurzen Behandlungsdauern konnte keine homogene Gelbfärbung erzielt werden. Es wurde lediglich eine gelbliche Färbung im Zentrum des Films erhalten, die während der Trocknung bräunlich wurde. Die nachträgliche Farbänderung ließ sich auf fortschreitendes photochemisch-induziertes Partikelwachstum oder auf Oxidation mit Luftsauerstoff zurückführen und wurde ebenfalls von KONDETI *et al.* beobachtet.^[125] Die UV-Vis-Spektren dieser Proben sind in Abbildung 74 dargestellt. Die Probenzusammensetzung ließ sich mit $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{AgNO}_3} = 2.5, 5 \text{ und } 10 \mu\text{L}$, $c_{\text{AgNO}_3} = 12 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz,Mix}} = 0.32, 0.63 \text{ und } 1.20 \text{ mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$ beschreiben. Die Zeit der Plasmabehandlung betrug ca. 24 s. Die Proben mit $c_{\text{AgNO}_3} = 1.20 \text{ mmolL}^{-1}$ diente der Überprüfung der Reproduzierbarkeit. Die Synthese der Referenz-AgNPs findet sich in Kapitel 5.2.3.

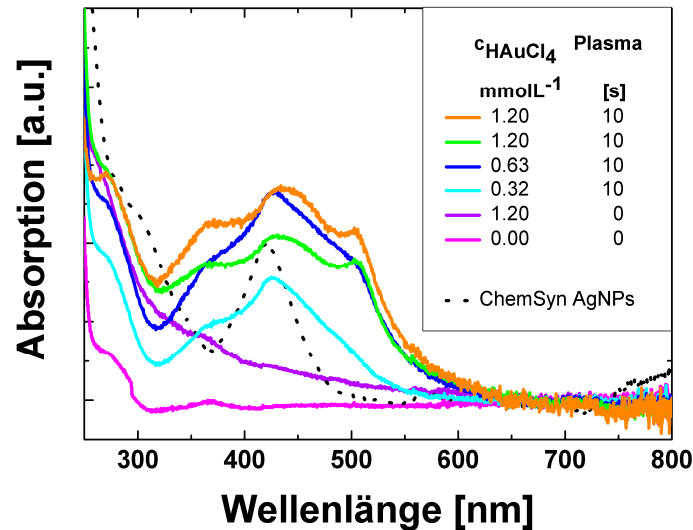


Abbildung 74: UV-Vis-Spektren plasmabehandelter Polymerdispersionen mit AgNO_3 mit $V_{\text{Dispersion}} = 90 \mu\text{L}$, $V_{\text{AgNO}_3} = 2.5, 5 \text{ und } 10 \mu\text{L}$, $c_{\text{AgNO}_3} = 12 \text{ mmolL}^{-1}$, $c_{\text{Salz,Mix}} = 0.32, 0.63 \text{ und } 1.20 \text{ mmolL}^{-1}$, $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$ beschreiben. Die Zeit der Disc-Jet Plasmabehandlung betrug ca. 24 s. Die Abbildung wurde modifiziert und stammt aus [112]. © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

Die UV-Vis-Spektren der durch Plasmareduktion erzeugten Silberpartikel in Abbildung 74 zeigen einen breiten Absorptionspeak bei 300 – 600 nm mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda \approx 440 \text{ nm}$. Dies deutet auf Silber(nano)partikel mit einer breiten Verteilung der Partikelgröße hin.^[61] Die nasschemisch synthetisierten AgNPs zeigen einen schmaleren Absorptionspeak bei $\lambda \approx 420 \text{ nm}$. Die Stabilisierung der AgNP-Keime durch das in der Polymerdispersion enthaltene Tensid war nicht ausreichend. Das unkontrollierte Wachstum der AgNP-Keime durch die Reduktion von Silberionen ist literaturbekannt.^[126]

5.4.4 Photochemische Silbernanopartikelsynthese

Das schnelle unkontrollierte Wachstum der Silberkeime durch die Reduktion von Silberionen mit Plasma führte, wie im vorausgegangenen Kapitel 5.4.3 diskutiert, nicht zur Bildung von AgNPs in trocknenden Polymerdispersionen. Die Referenz-Partikel wurden durch eine photochemische Reaktion nach BABAAHMID *et al.* gebildet (siehe Kapitel 5.2.3).^[56] Aus Silberionen werden dabei zuerst nanokristalline Silberhalogenidkristalle gebildet. Durch Strahlung mit Wellenlängen $\lambda < 490 \text{ nm}$ werden die Silberionen reduziert und AgNPs synthetisiert (siehe Kapitel 2.3.4). Die photochemische Reduktion von Silberionen ist aus der Fotografie bekannt.^[54] Im Rahmen der Bachelorarbeit von XUE wurde die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs der Referenzpartikelsynthese optimiert, sodass eine photochemisch-induzierte Bildung von AgNPs in trocknenden Polymerdispersionen ermöglicht wurde (siehe Kapitel 5.2.2).^[113] Das Aussehen der auf diese Weise formulierten

5 Teil B: (Selbst-)Schichtung von Nanokompositen

Polymerdispersionen, die mit UV- oder blauem Licht bestrahlt wurden, ist in Abbildung 75 zu sehen. Es handelt sich dabei um die getrockneten Polymerfilme, die während der Trocknung für eine festgelegte Zeit bestrahlt wurden und anschließend im Dunkeln weiter getrocknet sind.

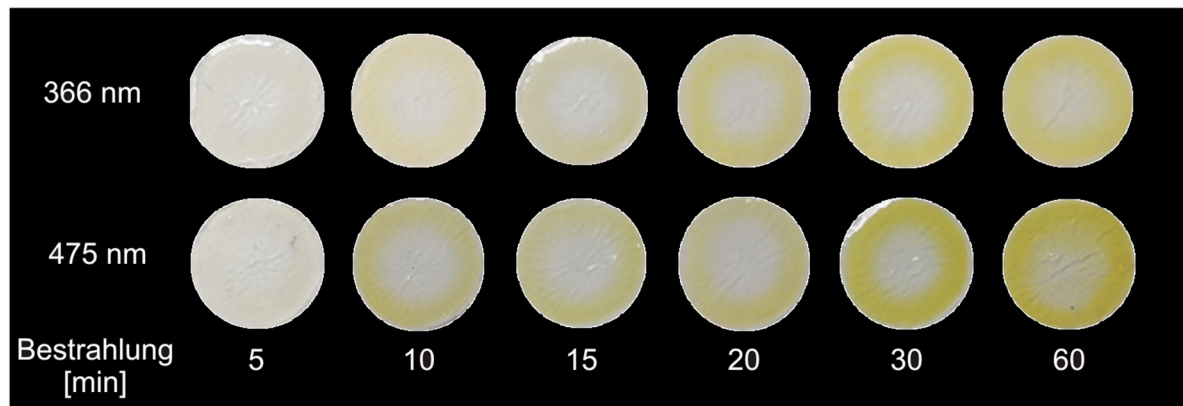


Abbildung 75: Photochemische AgNP-Bildung nach Bestrahlungszeiten von 5, 10, 15, 20, 30 und 60 min mit der Probenzusammensetzung gemäß Tabelle 9 und folgenden Parametern: $D = 12$ mm und $H = 160$ μ m nach XUE.^[113]

In Abbildung 75 wird deutlich, dass sich die AgNO_3 -haltigen Polymerdispersionen durch die Bestrahlung mit UV- oder blauem Licht während der Trocknung gelb färbten. Die photochemische Reduktion von Silber lief nur in der Polymerdispersion und nicht im getrockneten Film ab, da nach Bestrahlungsende keine intensivere Gelbfärbung entstand. Bereits nach 10-minütiger Bestrahlung mit UV- oder blauem Licht ist eine Gelbfärbung zu erkennen. Diese befand sich durch den Kaffee-ring-Effekt hauptsächlich am Rand, da die Bestrahlungszeit kürzer als die Trocknungszeit war. Nach 60 min war das Zentrum des Films nicht getrocknet und weist deshalb keine vollständige Gelbfärbung auf bzw. sind nach einer bestimmten Zeit die Silberionen aufgebraucht.

Um die Gelbfärbung zu charakterisieren, wurden UV-Vis-Spektren der Proben aus Abbildung 75 aufgenommen und sind in Abbildung 76 zusammengefasst. Die Spektren sind zur besseren Übersicht an der y-Achse verschoben. Die Längen der y-Achse und die Einteilung der Intervalle sind für beide Diagramme gleich.

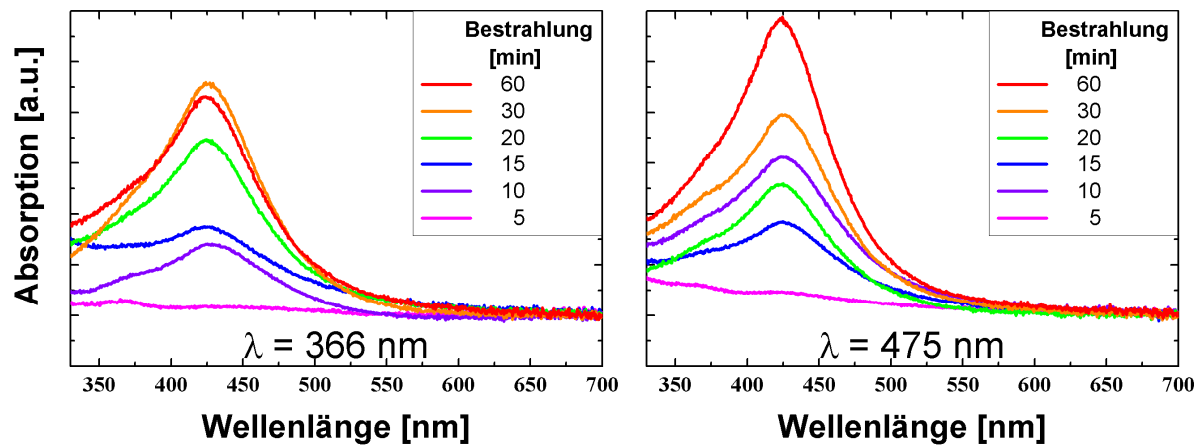


Abbildung 76: UV-Vis-Spektren der Proben in Abbildung 75 nach Bestrahlungszeiten von 5, 10, 15, 20, 30 und 60 min mit der Probenzusammensetzung gemäß Tabelle 9 und folgenden Parametern $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$ nach XUE.^[113]

In Abbildung 75 und Abbildung 76 lässt sich eine intensivere Gelbfärbung mit steigender Bestrahlungszeit der Polymerdispersionen beobachten. Die Bildung der AgNP ist langsam und erfolgt in der flüssigen Phase. Getrocknete Polymerfilme veränderten ihr Aussehen nach Bestrahlung nicht. Aus Abbildung 76 wird das Reaktionsende der AgNP-Synthese nicht deutlich, da der Absorptionspeak mit fortschreitender Bestrahlung auch nach 60 min noch an Intensität gewann. Die Trocknungszeit betrug ca. 90 min.

Für einen vertikalen Gradienten müsste die Probenzusammensetzung weiter optimiert werden. Um das Potential zur Gradierung von AgNPs zu untersuchen, wurde eine Hälfte einer formulierten Polymerdispersion mit UV-Licht bestrahlt. Das Ergebnis ist in Abbildung 77 dargestellt. Die Probenzusammensetzung entsprach der Formulierung in Tabelle 9. Die weiteren Probenparameter ließen sich mit $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$ beschreiben.



Abbildung 77: Aufnahme eines Polymerfilms, der während der Trocknung nur halbseitig beleuchtet wurde mit der Formulierung gemäß Tabelle 9, $D = 12 \text{ mm}$ und $H = 160 \mu\text{m}$.

Abbildung 77 zeigt, dass eine halbseitige Beleuchtung der Polymerdispersion zu einer horizontal gradierten Synthese von AgNPs führt. Eine Gelbfärbung ist nur in der linken Hälfte des Polymerfilms zu erkennen. Durch den Kaffeering-Effekt befindet sich die Gelbfärbung ringförmig am Rand. Eine vertikale Gradierung wurde von XUE untersucht, konnte aber nicht reproduzierbar nachgewiesen werden.^[113]

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, funktional gradierte Polymerfilme aus wässrigen Polymerdispersionen durch ortsabhängige Vernetzung oder (Selbst-)Schichtung von polymeren und in-situ erzeugten metallischen Nanopartikeln herzustellen. Die Gradierung einer Eigenschaft in der vertikalen Ebene einer Lackschicht kann dazu beitragen, den wachsenden Anforderungen an moderne Lacksysteme gerecht zu werden. Durch die Herstellung von mehreren oder gradierten Lackschichten in einem Schritt können bestehende Eigenschaften, wie die Kratzfestigkeit, verbessert, Adhäsionsprobleme vermieden, Prozesszeiten verkürzt und Ressourcen geschont werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit stand die Gradierung der Vernetzungsdichte eines Polymerfilms im Mittelpunkt. Eine ortsabhängige Vernetzungsdichte weicher Polymerpartikel, die an der Filmoberfläche hoch und an der Film-Substrat-Grenzfläche gering ist, war wünschenswert. Sie kann dazu beitragen, den Anforderungskonflikt an wasserbasierte Polymerfilme zu entschärfen. Diese sollen sowohl hart und kratzfest an der Filmoberfläche, als auch elastisch sein, um eine homogene, defektfreie Filmbildung und eine gute Adhäsion zum Substrat aufzuweisen. Die Gradierung der Vernetzungsdichte sollte durch die Ausnutzung eines zuvor beobachteten pH-Gradienten erzielt werden. Dazu wurden die pH-Werte der Polymerdispersionen mit einem pH-Meter untersucht und der pH-Gradient mit pH-sensitiven Farbstoffen sichtbar gemacht. Als Indikator für die Vernetzungsdichte wurde das aus Raman-Spektren ermittelte Peakverhältnis von Imin- zu Carbonylpeak verwendet. Bei der Keto-Hydrazin-Vernetzung reagierten Hydrazin- mit Carbonylgruppen und bildeten Iminverbindungen.

Im Rahmen der Untersuchungen des pH-Werts wurde ermittelt, dass die hergestellten Polymerdispersionen durch den Einsatz hoher Scherkräfte und Wärme bei der Synthese (Miniemulsionspolymerisation) sauer waren, auch wenn die eingesetzte Tensidlösung alkalisch war. Lag der pH-Wert der Polymerdispersionen im Bereich 4.5 – 5.7, eigneten sich Bromthymolblau und Universalindikator als pH-sensitive Farbstoffe, um den trocknungs-induzierten pH-Gradienten durch einen Farbumschlag sichtbar zu machen. Voraussetzung für den Farbumschlag war die Anwesenheit eines Assoziativverdickers oder eines (nichtionischen) Tensids mit polymerer hydrophiler Kopfgruppe. Der Verlauf des pH-Gradienten war in horizontaler Ebene von mehreren Faktoren abhängig. Dazu gehören die Glasstemperatur des Polymers, der Einsatz von Verdicker oder relativ langkettigem Tensid und die Probengröße. Es gelang auch, den pH-Gradienten in kleinen Bereichen in vertikaler Ebene sichtbar zu machen,

wobei der niedrigere pH-Wert an der Filmoberfläche zu beobachten war. Auf Grund der Elektroneutralität wandern nicht nur Oxoniumionen, sondern auch andere Kationen im Gegenstrom dazu. Andererseits könnte auch der Farbstoff selbst als Säure agieren und durch den Transport bei der Trocknung Bereiche mit unterschiedlich hohen Farbstoffkonzentrationen bilden. Der Mechanismus konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden. Referenzversuche mit farbigen Salzkomplexen deuteten darauf hin, dass der Effekt auf einer inhomogenen Verteilung des pH-sensitiven Farbstoffes basierte, der durch den Kaffeering-Effekt am Rand angereichert wurde.

Die Untersuchungen der Vernetzungsdichte mit Hilfe der Raman-Spektroskopie zeigten ebenfalls sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Ebene eine ortsabhängige Variation. Diese war in horizontaler Ebene von der Glastemperatur, der Verwendung von Acrylsäure als Comonomer, der Partikelgröße und von der Konzentration des Assoziativverdickers abhängig. Die Ortsabhängigkeit der Vernetzungsdichte war nicht immer zum zuvor beobachteten pH-Gradienten korreliert. Es wurde angenommen, dass die Vernetzungsdichte in den Regionen mit niedrigerem pH-Wert höher ist als in den Regionen mit höherem pH-Wert, da die Vernetzungsreaktion säurekatalysiert abläuft. Diese Aussage wurde nur für Polymerfilme mit einer Glastemperatur von 21 °C unter Verwendung von Acrylsäure bestätigt. Bei einer Glastemperatur von 21 °C ohne den Einsatz von Acrylsäure und bei einer Glastemperatur von -10 °C mit und ohne Acrylsäure als Comonomer wurde ein entgegengesetztes Verhalten beobachtet. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Gradient der Vernetzungsdichte vom Gradienten der Konzentration des Vernetzungsmittels abhängig ist. Die Transportmechanismen in der horizontalen Ebene konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden. In der vertikalen Ebene zeigte sich bei der höheren Glastemperatur eine stärkere Vernetzung an der Filmoberfläche. Diese Beobachtung entsprach der Erwartung, dass das Vernetzungsmittel mit dem verdampfenden Wasser transportiert wird. Bei der niedrigeren Glastemperatur wurde eine geringere Vernetzungsdichte an der Filmoberfläche beobachtet, die durch frühe Hautbildung erklärt werden konnte.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollten metallische Nanopartikel in trocknenden Polymerdispersionen an der Oberfläche erzeugt und an der Diffusion gehindert werden, sodass sich eine Schichtung der Partikelarten ergibt. Die Immobilisierung von Silbernanopartikeln an der Oberfläche eines Polymerfilms kann zu antimikrobiellen Beschichtungen führen, die einen Beitrag dazu leisten können, die Verbreitung multiresistenter Keime einzudämmen oder Biofouling zu unterdrücken. Die metallischen Nanopartikel wurden im Rahmen dieser Arbeit

durch Reduktion der entsprechenden Ionen mittels Plasma- oder photochemischen Prozessen erzeugt. Gold- und Silbernanopartikel konnten anhand der Plasmonenresonanz und der daraus resultierenden Farbigkeit mittels UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert werden. Ihre vertikale Verteilung im Polymerfilm wurde mit Hilfe von Farbanalysen der Querschnitte oder Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

In dieser Arbeit konnte die literaturbekannte Synthese metallischer Nanopartikel in Wasser auf trocknende Polymerdispersionen übertragen werden. Es konnten sowohl Silber- als auch Goldnanopartikel hergestellt werden. Goldnanopartikel wurden sowohl mit einem wasserstoffhaltigen Argonplasma als auch mit einem Luftplasma erfolgreich synthetisiert. Die Erzeugung des Plasmas erfolgte in beiden Fällen über dielektrisch behinderte Entladung. Bei der Verwendung des Argonplasmas wurden konzentrationsabhängig Goldnanopartikel oder Goldschichten an der Oberfläche der Polymerdispersion synthetisiert. Durch gleichzeitige Beschleunigung der Trocknung durch das Plasma wurde die Diffusion gehemmt, sodass ein Konzentrationsgradient der Nanopartikel erzeugt wurde. Die Reduktion von Silber konnte nur mit dem Argonplasma erzielt werden, wobei das Wachstum der Partikel nicht auf der Nanometerskala gestoppt werden konnte, sodass konzentrationsabhängig Silber auf der Oberfläche der Polymerdispersion abgeschieden werden konnte. Mit photochemischer Reduktion von Silber wurden Silbernanopartikel erzeugt, die in der horizontalen Ebene strukturiert werden konnten.

7 Ausblick

Die Trocknungsdynamik bei der Filmbildung aus wässrigen Polymerdispersionen ist sehr komplex. Weitere Untersuchungen zur Verteilung kleiner Moleküle und der Änderung des pH-Werts während Phase I und II der Filmbildung könnten dazu beitragen, die Strömungen des Wassers zu analysieren. Dazu wäre es nötig, die Konzentration der kleinen, in der wässrigen Phase gelösten Moleküle während der Trocknung zu beobachten. Eine Möglichkeit dazu könnte orts- und zeitaufgelöste Raman-Spektroskopie an trocknenden Polymerdispersionen bieten, die kleine gelöste Moleküle mit geeigneten Ramanpeaks enthalten. Ein geeignetes Molekül könnte das hier verwendete ADH durch die Schwingungsbande der Aminogruppe sein. Durch einen speziellen Aufbau, wie ihn die inverse Mikro-Raman-Spektroskopie bietet, könnte die ortsaufgelöste Verteilung sowohl in der horizontalen als auch in der vertikalen Ebene ohne die Verwendung von Immersionsöl während der Trocknung bestimmt werden.^[28]

Um den Ursprung der Oxoniumionen und des niedrigen pH-Werts näher zu bestimmen wäre eine Analyse der wässrigen Phase nach der Miniemulsionspolymerisation nötig. Dazu könnten die wasserlöslichen Bestandteile mittels Dialyse aus der Dispersion entfernt werden. Das Dialysat müsste anschließend eingeeengt und beispielsweise mit NMR oder Ionenchromatographie analysiert werden. Die Identifikation der sauer wirkenden Substanz könnte Aufschluss darüber geben, ob sie sich in der wässrigen Phase oder im Polymer befindet.

Es ist bekannt, dass bei der Reduktion von Silberionen die Größe der resultierenden (Nano-)Partikel schwer zu kontrollieren ist. Durch den Einsatz von Polyvinylpyrrolidon, das sowohl die Partikel vor Aggregation schützen als auch die Reduktionsrate senken kann, lässt sich das Wachstum bei der Reduktion durch Plasma kontrollieren.^[127] Bei der photochemischen Reduktion der Silberionen wäre eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausweitung der Empfindlichkeit auf Licht größerer Wellenlänge durch geeignete Sensibilisatoren wie bei der Fotografie sinnvoll.^[57] Die Verkürzung der Trocknungszeit wäre für beide Reduktionsarten von Vorteil. Außerdem sollten die Parameter zur Erzeugung eines Gradienten von Goldnanopartikeln auf Reproduzierbarkeit überprüft werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] A. Goldschmidt, H.-J. Streitberger, *BASF-Handbuch Lackiertechnik*, 12. Aufl., Vincentz, Hannover, **2002**.
ISBN: 3-87870-324-4
- [2] H. Hofmann, J. Spindler, *Verfahren in der Beschichtungs- und Oberflächentechnik*, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, **2010**.
ISBN: 978-3-446-42378-7
- [3] J. L. Keddie, A. F. Routh, *Fundamentals of Latex Film Formation*, 1. Aufl., Springer, Dordrecht, **2010**.
ISBN: 978-90-481-2844-0
- [4] J. Goodwin, *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Chichester, **2009**.
ISBN: 978-0-470-51881-6
- [5] A. K. Atmuri, S. R. Bhatia, A. F. Routh, *Langmuir*, **2012**, 28, (5), 2652.
DOI 10.1021/la2039762
- [6] I. Nikiforow, J. Adams, A. M. König, A. Langhoff, K. Pohl, A. Turshatov, D. Johannsmann, *Langmuir*, **2010**, 26, (16), 13162.
DOI 10.1021/la101697r
- [7] S. Zahedi, D. Zaarei, S. R. Ghaffarian, *J. Coat. Technol. Res.*, **2018**, 15, (1), 1.
DOI 10.1007/s11998-017-9996-4
- [8] V. V. Verkholtantsev, *European Coatings Journal*, **2005**, (02), 20
- [9] A. Utgenannt, R. Maspero, A. Fortini, R. Turner, M. Florescu, C. Jeynes, A. G. Kanaras, O. L. Muskens, R. P. Sear, J. L. Keddie, *ACS nano*, **2016**, 10, (2), 2232.
DOI 10.1021/acsnano.5b06886
- [10] N. Kessel, D. R. Illsley, J. L. Keddie, *J. Coat. Technol. Res.*, **2008**, 5, (3), 285.
DOI 10.1007/s11998-008-9096-6
- [11] I. Capek, *Adv. Colloid. Interface. Sci.*, **2004**, 110, (1 - 2), 49.
DOI 10.1016/j.cis.2004.02.003
- [12] T. Shirafuji, Y. Nakamura, S. Azuma, N. Sotoda, T. Isshiki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2018**, 57, (1), 0102BE.
DOI 10.7567/JJAP.57.0102BE
- [13] S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, (21), 4212.
DOI 10.1021/jp984796o

- [14] Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN EN ISO 4618:2007-03, Beschichtungsstoffe - Begriffe*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, **2007**
- [15] P. Mischke, *Filmbildung*, 1. Aufl., Vincentz, Hannover, **2007**.
ISBN: 10 3-86630-898-1
- [16] Fonds der Chemischen Industrie im Verband der Chemischen Industrie e.V.,
Informationsserie des Fonds der Chemischen Industrie - Lacke, Farben und Druckfarben, zu finden unter: <https://www.vci.de/fonds/downloads-fonds/unterrichtsmaterialien/2018-05-lacke-farben-druckfarben-textheft.pdf>
zuletzt geprüft am: 19.06.2018.
- [17] B. Müller, U. Poth, *Lackformulierung und Lackrezeptur*, 3. Aufl., Vincentz, Hannover, **2009**.
ISBN: 978-3-86630-853-4
- [18] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit,
Lösemittelhaltige Farben- und Lack-Verordnung, zu finden unter: <https://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/chemvocfarbv/gesamt.pdf>
zuletzt geprüft am: 07.06.2016.
- [19] M. Antonietti, K. Landfester, *Progress in Polymer Science*, **2002**, 27, (4), 689.
DOI 10.1016/S0079-6700(01)00051-X
- [20] J. M. Asua, *Progress in Polymer Science*, **2002**, 27, (7), 1283.
DOI 10.1016/S0079-6700(02)00010-2
- [21] F. J. Schork, Y. Luo, W. Smulders, J. P. Russum, A. Butté, K. Fontenot, *Adv. Polym. Sci.*, **2005**, 175, (175), 129.
DOI 10.1007/b100115
- [22] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
ISBN: 978-3-527-31379-2
- [23] C. J. Samer, F. J. Schork, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38, (5), 1801.
DOI 10.1021/ie9807203
- [24] K. Landfester, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2006**, 36, (1), 231.
DOI 10.1146/annurev.matsci.36.032905.091025
- [25] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules*, **1999**, 32, (16), 5222.
DOI 10.1021/ma990299+
- [26] K. Landfester, *Angew. Chem.*, **2009**, 121, (25), 4556.
DOI 10.1002/ange.200900723

- [27] L. A. Felton, *International journal of pharmaceutics*, **2013**, 457, (2), 423.
DOI 10.1016/j.ijpharm.2012.12.027
- [28] I. Ludwig, W. Schabel, M. Kind, J.-C. Castaing, P. Ferlin, *AIChE J.*, **2007**, 53, (3), 549.
DOI 10.1002/aic.11098
- [29] J. W. Vanderhoff, E. B. Bradford, W. K. Carrington, *J. polym. sci., C Polym. symp.*, **1973**, 41, (1), 155.
DOI 10.1002/polc.5070410116
- [30] P. A. Steward, J. Hearn, M. C. Wilkinson, *Adv. Colloid. Interface. Sci.*, **2000**, 86, (3), 195.
DOI 10.1016/S0001-8686(99)00037-8
- [31] J.-C.-H. Hwa, *J. Polym. Sci. Part A*, **1964**, (2), 785
- [32] Y. Ma, H. T. Davis, L. E. Scriven, *Progress in Organic Coatings*, **2005**, 52, (1), 46.
DOI 10.1016/j.porgcoat.2004.07.023
- [33] M. P. Howard, A. Nikoubashman, A. Z. Panagiotopoulos, *Langmuir*, **2017**, 33, (15), 3685.
DOI 10.1021/acs.langmuir.7b00543
- [34] A. M. König, T. G. Weerakkody, J. L. Keddie, D. Johannsmann, *Langmuir*, **2008**, 24, (14), 7580.
DOI 10.1021/la800525n
- [35] A. F. Routh, W. B. Russel, *AIChE J.*, **1998**, 44, (9), 2088.
DOI 10.1002/aic.690440916
- [36] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Nature*, **1997**, 389, (6653), 827.
DOI 10.1038/39827
- [37] A. F. Routh, *Reports on progress in physics. Physical Society (Great Britain)*, **2013**, 76, (4), 046603.
DOI 10.1088/0034-4885/76/4/046603
- [38] M. S. Tirumkudulu, W. B. Russel, *Langmuir*, **2004**, 20, (7), 2947.
DOI 10.1021/la0356250
- [39] D. J. Harris, J. C. Conrad, J. A. Lewis, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, **2009**, 367, (1909), 5157.
DOI 10.1098/rsta.2009.0157
- [40] A. F. Routh, W. B. Russel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, (20), 4302.
DOI 10.1021/ie001070h

- [41] F. T. Carter, R. M. Kowalczyk, I. Millichamp, M. Chainey, J. L. Keddie, *Langmuir*, **2014**, 30, (32), 9672.
DOI 10.1021/la5023505
- [42] J. W. Taylor, M. A. Winnik, *J. Coat. Technol. Res.*, **2004**, 1, (3), 163.
DOI 10.1007/s11998-004-0011-5
- [43] A. Georgiadis, P. A. Bryant, M. Murray, P. Beharrell, J. L. Keddie, *Langmuir*, **2011**, 27, (6), 2176.
DOI 10.1021/la200429j
- [44] P. Bakker, D. Mestach, *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, **2001**, 84, (4), 271.
DOI 10.1007/BF02700408
- [45] C. G. Koukiotis, M. M. Karabela, I. D. Sideridou, *Progress in Organic Coatings*, **2012**, 75, (1-2), 106.
DOI 10.1016/j.porgcoat.2012.04.004
- [46] D. Distler, *Wässrige Polymerdispersionen*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
ISBN: 9783527603268
- [47] Münzing, *Tafigel Rheologiemodifizierer - Technische Nachrichten*, zu finden unter:
https://www.munzing.com/fileadmin/_migrated/content_uploads/TAFIGEL-Technische_Nachrichten.pdf
zuletzt geprüft am: 19.06.2018.
- [48] M. Schulz, H. Römermann, K. Pohl, C. Chindawong, D. Johannsmann, *Soft Materials*, **2015**, 13, (3), 138.
DOI 10.1080/1539445X.2015.1039650
- [49] Münzing, *Rheology Modifiers - Tafigel*, zu finden unter:
https://www.munzing.com/fileadmin/_migrated/content_uploads/TAFIGEL-PUR-Rheology-Modifiers_01.pdf
zuletzt geprüft am: 19.06.2018.
- [50] BASF, *Technical Information - LutensolAT Types*, zu finden unter:
<https://biakhim.com.ua/produkty/basf/syre-dlya-bytovo-vozh-khimii/lutensol-at-types-seriya-produktov>
- [51] W. P. Lee, V. R. Gundabala, B. S. Akpa, M. L. Johns, C. Jeynes, A. F. Routh, *Langmuir*, **2006**, 22, (12), 5314.
DOI 10.1021/la0601760

- [52] I.-Y. Jeon, J.-M. Maek, J.-B. Baek, *Materials*, **2010**, 3, (12), 3654.
DOI 10.3390/ma3063654
- [53] O. Yilmaz, M. Karesoja, A. C. Adiguzel, G. Zengin, H. Tenhu, *J. Polym. Sci. Part A*, **2014**, 52, (10), 1435.
DOI 10.1002/pola.27130
- [54] J. Belloni, *Radiation Physics and Chemistry*, **2003**, 67, (3-4), 291.
DOI 10.1016/S0969-806X(03)00054-9
- [55] V. Babaahmadi, M. Montazer, T. Toliyat, M. Ghanbarafjeh, *Nanomaterials: Application and Properties*, **2011**, (1), 183
- [56] V. Babaahmadi, M. Montazer, *The Journal of The Textile Institute*, **2015**, 106, (9), 970.
DOI 10.1080/00405000.2014.957468
- [57] Fonds der Chemischen Industrie im Verband der Chemischen Industrie e.V.,
Informationsserie des Fonds der Chemischen Industrie - Fotografie, zu finden unter:
<https://www.vci.de/fonds/schulpartnerschaft/unterrichtsmaterialien/detailpage-91.jsp?fsID=30804>
zuletzt geprüft am: 19.06.2018.
- [58] B. Wiley, Y. Sun, Y. Xia, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, (10), 1067.
DOI 10.1021/ar7000974
- [59] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, (12), 1578.
DOI 10.1021/ar7002804
- [60] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragò, M. A. Iatì, *Journal of Physics: Condensed matter*, **2017**, 29, (20), 203002.
DOI 10.1088/1361-648X/aa60f3
- [61] C. Richmonds, R. M. Sankaran, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 93, (13), 131501.
DOI 10.1063/1.2988283
- [62] I. Rathnayake, H. Ismail, B. Azahari, C. de Silva, N. Darsanasiri, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131, (8), 40155.
DOI 10.1002/app.40155
- [63] S. Silver, T. Le Phung, G. Silver, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **2006**, 33, (7), 627.
DOI 10.1007/s10295-006-0139-7
- [64] Grand Sport Detailing, *What is Decontamination and How to Decontaminate Your Car*,
zu finden unter: <https://www.grandsportdetailing.com.au/portfolio-blog/category/all>
zuletzt geprüft am: 19.06.2018.

- [65] R. E. Trueman, E. Lago Domingues, S. N. Emmett, M. W. Murray, J. L. Keddie, A. F. Routh, *Langmuir*, **2012**, 28, (7), 3420.
DOI 10.1021/la203975b
- [66] D. K. Makepeace, A. Fortini, A. Markov, P. Locatelli, C. Lindsay, S. Moorhouse, R. Lind, R. P. Sear, J. L. Keddie, *Soft matter*, **2017**, 13, (39), 6969.
DOI 10.1039/c7sm01267e
- [67] A. F. Routh, W. B. Zimmerman, *Chemical Engineering Science*, **2004**, 59, (14), 2961.
DOI 10.1016/j.ces.2004.04.027
- [68] A. Fortini, I. Martín-Fabiani, J. Lesage de la Haye, P.-Y. Dugas, M. Lansalot, F. D'Agosto, E. Bourgeat-Lami, J. L. Keddie, R. P. Sear, *Physical review letters*, **2016**, 116, (11), 118301.
DOI 10.1103/PhysRevLett.116.118301
- [69] H. Luo, C. M. Cardinal, L. E. Scriven, L. F. Francis, *Langmuir*, **2008**, 24, (10), 5552.
DOI 10.1021/la800050u
- [70] A. A. Fridman, *Plasma chemistry*, Cambridge University Press, New York, **2012**.
ISBN: 978-0-521-84735-3
- [71] U. Stroth, *Plasmaphysik*, 1. Aufl., Vieweg +Teubner Verlag, Wiesbaden, **2011**.
ISBN: 978-3-8348-8326-1
- [72] AcXys Technologies, *Was ist Plasma?*, zu finden unter:
<https://www.acxys.com/de/what-is-plasma.html>
zuletzt geprüft am: 14.10.2018.
- [73] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **2006**, 61, (1), 2.
DOI 10.1016/j.sab.2005.10.003
- [74] M. Baeva, A. Bösel, J. Ehlbeck, D. Loffhagen, *Physical review. E*, **2012**, 85, (5), 056404.
DOI 10.1103/PhysRevE.85.056404
- [75] J. Heinlin, G. Morfill, M. Landthaler, W. Stolz, G. Isbary, J. L. Zimmermann, T. Shimizu, S. Karrer, *Journal der Deutschen Dermatologischen Gesellschaft = Journal of the German Society of Dermatology : JDDG*, **2010**, 8, (12), 968.
DOI 10.1111/j.1610-0387.2010.07495.x
- [76] J. Hirschberg, T. Omairi, N. Mertens, A. Helmke, S. Emmert, W. Viöl, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2013**, 46, (16), 165201.
DOI 10.1088/0022-3727/46/16/165201

- [77] P. Rajasekaran, P. Mertmann, N. Bibinov, D. Wandke, W. Viöl, P. Awakowicz, *Plasma Process. Polym.*, **2010**, 7, (8), 665.
DOI 10.1002/ppap.200900175
- [78] F. Peters, B. Hünnekens, S. Wieneke, H. Militz, G. Ohms, W. Viöl, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2017**, 50, (47), 475206.
DOI 10.1088/1361-6463/aa8fad
- [79] M. Boselli, C. Chiavari, V. Colombo, M. Gherardi, C. Martini, F. Rotundo, *Plasma Process. Polym.*, **2017**, 14, (3), 1600027.
DOI 10.1002/ppap.201600027
- [80] C.-M. Chan, T.-M. Ko, H. Hiraoka, *Surface Science Reports*, **1996**, 24, (1-2), 1.
DOI 10.1016/0167-5729(96)80003-3
- [81] O. Höfft, F. Endres, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, **2011**, 13, (30), 13472.
DOI 10.1039/C1CP20501C
- [82] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
ISBN: 3-527-30801-6
- [83] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 8. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2012**.
ISBN: 978-3-13-576108-4
- [84] J. Böcker, *Spektroskopie*, 1. Aufl., Vogel Verlag, Würzburg, **1997**.
ISBN: 3-8023-1581-2
- [85] W. Schärftl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, 1. Aufl., Springer, Heidelberg, **2007**.
ISBN: 978-3-540-71950-2
- [86] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
ISBN: 978-3527-26446-9
- [87] W. Schabel, *Chemie Ingenieur Technik*, **2005**, 77, (12), 1915.
DOI 10.1002/cite.200500060
- [88] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
ISBN: 978-3-11-018903-2
- [89] R. Degner, *pH-Messung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
ISBN: 978-3-527-32359-3

- [90] G. Förtsch, H. Meinholz, *Handbuch Betrieblicher Gewässerschutz*, Springer Spektrum, Wiesbaden, **2014**.
ISBN: 978-3-658-03324-8
- [91] P. Gründler, *Chemical sensors*, Springer, Berlin, **2007**.
ISBN: 978-3-540-45742-8
- [92] M. Schulz, *Funktional Gradierte Latexfilme*, Bachelorarbeit, Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2014**
- [93] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Hoboken, **1999**.
ISBN: 978-0-471-47936-9
- [94] Mitsubishi Chemical, *Diacetone Acrylamide*, zu finden unter: https://www.m-chemical.co.jp/en/products/departments/mcc/finechem/product/1203799_7988.html
zuletzt geprüft am: 15.10.2018.
- [95] K. Henkel, *Die Mikrofibel*, zu finden unter: <https://www.mikroskopie-forum.de/pdf/mikrofibel.pdf>
zuletzt geprüft am: 01.09.2018.
- [96] J. P. Russell, *Appl. Phys. Lett.*, **1965**, 6, (11), 223.
DOI 10.1063/1.1754144
- [97] K. Pohl, *Zur Rolle von Kohäsion und Elastizität bei der Filmbildung aus Polymerdispersionen*, 1. Aufl., Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld, **2014**.
ISBN: 978-3-86948-346-7
- [98] M. A. Winnik, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **1997**, 2, (2), 192.
DOI 10.1016/S1359-0294(97)80026-X
- [99] M. Joanicot, K. Wong, B. Cabane, *Macromolecules*, **1996**, 29, (14), 4976.
DOI 10.1021/ma9510808
- [100] Carl Roth GmbH + Co. KG, *Spezifikation (DE) - Natriumlaurylsulfat für die Biochemie*, zu finden unter: https://www.carlroth.com/de/de/Chemikalien/A-Z-Chemikalien/S/SDS/SDS-Natriumlaurylsulfat/p/0000000100003fb700020023_de
zuletzt geprüft am: 31.07.2018.
- [101] Merck Millipore, *Sicherheitsdatenblatt (SDB) - Dodecylsulfat Natriumsalz SDS*, zu finden unter: http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-DE-Site/de_DE/-/EUR/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA_CHEM-822050&Origin=PDP
zuletzt geprüft am: 31.07.2018.

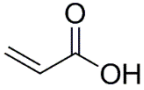
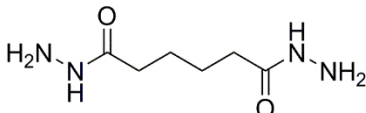
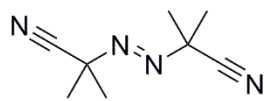
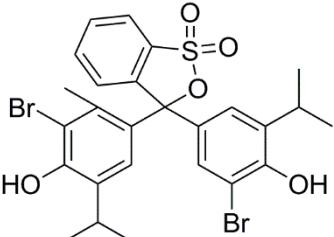
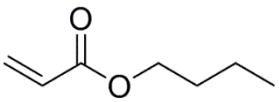
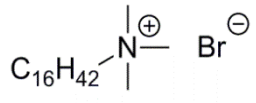
- [102] E. L. Mead, R. G. Sutherland, R. E. Verrall, *Can. J. Chem.*, **1976**, 54, (7), 1114.
DOI 10.1139/v76-159
- [103] M. Hoffmann, *Ultrasonics Sonochemistry*, **1996**, 3, (3), 163.
DOI 10.1016/S1350-4177(96)00022-3
- [104] A.-S. Pankow, *Untersuchung der Lateralen Variabilität der Vernetzungsdichte von Latex-Filmen mit Infrarot-Mikroskopie*, Bachelorarbeit, Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2015**
- [105] F. W. Küster, A. Thiel, A. Ruland, *Rechentafeln für die chemische Analytik*, 106. Aufl., Wiley-VCH, Berlin, **2009**.
ISBN: 978-3-11-021131-3
- [106] S. T. Eckersley, A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, 48, (8), 1369.
DOI 10.1002/app.1993.070480805
- [107] A. Marin, R. Liepelt, M. Rossi, C. J. Kähler, *Soft matter*, **2016**, 12, (5), 1593.
DOI 10.1039/c5sm02354h
- [108] K. Pohl, R. König, H. Römermann, M. Schulz, D. Johannsmann, *Langmuir*, **2014**, 30, (31), 9384.
DOI 10.1021/la501354k
- [109] Y. Reyes-Mercado, F. Vázquez, F. J. Rodríguez-Gómez, Y. Duda, *Colloid Polym Sci*, **2008**, 286, (5), 603.
DOI 10.1007/s00396-008-1838-6
- [110] N. J. Everall, *Appl Spectrosc*, **2016**, 54, (6), 773.
DOI 10.1366/0003702001950382
- [111] S. Reuter, K. Masur, T. von Woedtke, K.-D. Weltmann, *Vakuum in Forschung und Praxis*, **2014**, 26, (5), 28.
DOI 10.1002/vipr.201400565
- [112] H. Römermann, A. Müller, K. Bomhardt, O. Höfft, M. Bellmann, W. Viöl, D. Johannsmann, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2018**, 51, (21), 215205.
DOI 10.1088/1361-6463/aabf2c
- [113] Y. Xue, *Photochemische Silbernanopartikelsynthese in Trocknenden Polymerdispersionen zur Erzeugung eines Funktional Gradierten Lacks*, Bachelorarbeit, Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2018**
- [114] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.*, **1951**, 11, (11), 55.
DOI 10.1039/DF9511100055

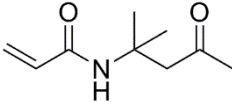

- [115] S. Hochstädt, *Neue Wege der Modifizierung von Latexfilmen – Plasmainduzierte Oxidation / Reduktion an Latexdispersionen*, Bachelorarbeit, Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2016**
- [116] A. Müller, *Towards Formation of Functionally Graded Latex Films Through Plasma Electrochemistry*, ERASMUS Research Placement Report, Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität Clausthal / University of Surrey, Clausthal-Zellerfeld / Guildford, **2017**
- [117] K. C. Sabat, P. Rajput, R. K. Paramguru, B. Bhoi, B. K. Mishra, *Plasma Chem Plasma Process*, **2014**, 34, (1), 1.
DOI 10.1007/s11090-013-9484-2
- [118] C. Henkel, P.-E. Hellström, M. Ostling, M. Stöger-Pollach, O. Bethge, E. Bertagnolli, *Solid-state electronics*, **2012**, 74, (5), 7.
DOI 10.1016/j.sse.2012.04.004
- [119] J. J. Flores, E. L. Chronister, *J. Raman Spectrosc.*, **1996**, 27, (2), 149.
DOI 10.1002/(SICI)1097-4555(199602)27:2<149::AID-JRS939>3.0.CO;2-O
- [120] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
ISBN: 978-0470093078
- [121] T. Cohen-Hyams, S. Harrington, M. Miyagusuku, F. Wang, T. Devine, *ESC Trans.*, **2008**, 11, (27), 87.
DOI 10.1149/1.2939079
- [122] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chemical reviews*, **2004**, 104, (1), 293.
DOI 10.1021/cr030698+
- [123] N. Shirai, S. Uchida, F. Tochikubo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2014**, 53, (4), 046202.
DOI 10.7567/JJAP.53.046202
- [124] J. Patel, L. Němcová, P. Maguire, W. G. Graham, D. Mariotti, *Nanotechnology*, **2013**, 24, (24), 245604.
DOI 10.1088/0957-4484/24/24/245604
- [125] V. S. Kondeti, Santosh K., U. Gangal, S. Yatom, P. J. Bruggeman, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **2017**, 35, (6), 061302.
DOI 10.1116/1.4995374
- [126] S. Agnihotri, S. Mukherji, S. Mukherji, *RSC Adv*, **2014**, 4, (8), 3974.
DOI 10.1039/c3ra44507k

- [127] S. Banerjee, A. K. Saha, B. Show, J. Ganguly, R. Bhattacharyay, S. K. Datta, H. Saha, N. Mukherjee, *RSC Adv*, **2015**, 5, (8), 5667.
DOI 10.1039/c4ra11684d


9 Anhang

9.1 Übersicht der verwendeten Chemikalien

Stoffname / [CAS-Nr.]	Abkürzung / [Funktion]	Struktur	Hersteller [Reinheit]
Acrylsäure [79-10-7]	AA [Monomer]		Fluka [>99 %]
Adipinsäure- dihydrazid [1071-93-8]	ADH [Vernetzungs- mittel]		TCI [>99 %]
Ammoniaklösung [1336-21-6]	– [pH- Modifizierer]	NH ₃ (aq)	Merck: NH ₃ 28 – 35 %
Azo-bis-iso- butyronitril [78-67-1]	– AIBN [Initiator]		Riedel-de Haën rekristallisiert
Bromthymolblau [76-59-5]	– [pH-Indikator]		Fluka –
<i>n</i> -Butylacrylat [141-32-2]	BA[Monomer]		Aldrich [99 %]
Cetyltrimethyl- ammoniumbromid [57-09-0]	CTAB [Tensid]		Acros Organics [99 %]

Stoffname / [CAS-Nr.]	Abkürzung / [Funktion]	Struktur	Hersteller [Reinheit]
Cobalt(II)chlorid [7791-13-1]	– [farbiges Salz]	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka [99%]
Diaceton-acrylamid [2873-97-4]	DAAM [Monomer]		Aldrich [99 %]
Eisen(III)chlorid [10025-77-1]	– [farbiges Salz]	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de Haën [zur Analyse]
Goldsäure [16903-25-4]	– [Precursor]	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar [99.99 %]
Hexachloroplatin- säure [26023-84-7]	– [Precursor]	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar [99.9 %]
Hexadekan [544-76-3]	HD [Hydrophob]		Aldrich [99 %]
Kaliumhexacyano- ferrat(II) [14459-95-1]	– [Redox- Indikator]	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Aldrich [>98.5 %]
Kaliumhexacyano- ferrat(III) [13746-66-2]	– [Redox- Indikator]	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Aldrich [>99 %]
Kaliumthiocyanat [333-20-0]	– [Komplex- bildner]	KSCN	Merck [zur Analyse]

Stoffname / [CAS-Nr.]	Abkürzung / [Funktion]	Struktur	Hersteller [Reinheit]
Kongorot [573-58-0]	– [pH-Indikator]		Riedel-de Haën –
Kupfersulfat [7758-99-8]	– [Precursor]	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de Haën [99.5 %]
Lutensol AT50 –	Lutensol [Tensid]	$\text{C}_{16-18}\text{H}_{33-37}\text{O} \left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_x \text{H}$	BASF –
Methylmethacrylat [80-62-6]	MMA [Monomer]		Acros Organics [99 %]
Methylrot [845-10-3]	– [pH-Indikator]		Riedel-de Haën –
Natriumbromid [7647-15-6]	– –	NaBr	Acros Organics [99.5 %]
Natriumcitrat [68-04-2]	– [Reduktions- mittel]		Alfa Aesar [99 %]
Natriumdodecyl- sulfat, sauer [151-21-3]	SDS [Tensid]		Aldrich [98 %]
Natriumdodecyl- sulfat, basisch [151-21-3]	SDS [Tensid]		Carl Roth [99 %]

Stoffname / [CAS-Nr.]	Abkürzung / [Funktion]	Struktur	Hersteller [Reinheit]
Nonanol [143-08-8]	– [Immersionsöl]		Windaus –
Natriumhydroxid [23340-32-1]	– [pH-Mofifizierer]	NaOH	Riedel-de Haën [>99 %]
Silbernitrat [7761-88-8]	– [Precursor]	AgNO ₃	Riedel-de Haën [99.5 %]
Silbersulfat [10294-26-5]	– [Precursor]	Ag ₂ SO ₄	[99.5 %]
Tafigel PUR60 –	Tafigel [Verdicker]	unbekannt: allgemeine Struktur in Kapitel 2.3.2	Münzing –
Universalindikator	– [pH-Indikator]	für pH 3 – 10	Fluka –
Zinn(II)chlorid [10025-69-1]	– [Reduktionsmittel]	SnCl ₂ •2H ₂ O	Aldrich [>99 %]

9.2 Übersicht der der verwendeten Konstanten und Variablen

A	Fläche
$a_{\text{H}_3\text{O}^+}$	Oxoniumionenaktivität
A_{LB}	Absorption
c	Konzentration
d	Schichtdicke
D	Durchmesser
D_0	Diffusionskoeffizient
E	Elektrodenpotential
\dot{E}	Verdunstungsrate
E_0	Standardelektrodenpotential
H	Filmdicke (trocken) nach Gleichung 13
H_{D}	Anfangsfilmdicke der trocknenden Dispersion
I	Intensität des austretenden Strahls
I_0	eingestrahlte Intensität
k	BOLTZMANN-Konstante
k_{p}	Durchlässigkeit der Partikel
L	Kapillarlänge
M	molare Masse
m	Masse
n	Brechungsindex
P_{cap}	Kapillardruck
P_{L}	Laplace-Druck
P_{os}	osmotischer Druck
Pe	PÉCLET-Zahl
pH	pH-Wert

9 Anhang

q	Streuvektor
R	universelle Gaskonstante
R_{drop}	Tropfenradius
r_{H}	mittlerer hydrodynamischer Radius
R_{p}	Partikelradius
rF	relative Luftfeuchtigkeit
$s.c.$	Feststoffgehalt (engl.: solids content)
T	Temperatur
t_{diff}	Diffusionszeit
t_{evap}	Verdunstungszeit
T_{E}	Elektronentemperatur
T_{g}	Glasübergangstemperatur
T_{H}	Temperatur der schwereren Spezies
T_{T}	Trocknungstemperatur
V	Volumen
V	Volt
w	Massenanteil
γ	Grenzflächenspannung
ε	stoffspezifischer Absorptionskoeffizient
η	Lösemittelviskosität
θ	Detektionswinkel
$\bar{\lambda}$	Trocknungsspezifische Kennzahl
λ	Wellenlänge
μ_0	Viskosität des Polymers
ν	Wellenzahl
τ	Korrelationszeit

9.3 Abkürzungsverzeichnis

AA	Acrylsäure (engl.: acrylic acid)
ADH	Adipinsäuredihydrazid
AgNPs	Silbernanopartikel
AIBN	Azo- <i>bis</i> -isobutyronitril
ATR	abgeschwächte Totalreflektion
AuNPs	Goldnanopartikel
BA	<i>n</i> -Butylacrylat
Barriere	Klebebandbarriere
bzw.	beziehungsweise
ca.	cirka
CD	Compact Disc
CMC	kritische Mizellbildungskonzentration (engl.: critical micelle concentration)
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
DAAM	Diacetoneacrylamid
DBE	dielektrisch behinderte Entladung
DLS	dynamische Lichtstreuung
DNA	Desoxyribonukleinsäure (engl.: Deoxyribonucleic acid)
engl.	englisch
HD	Hexadekan
HEUR	hydrophob-modifiziertes ethoxyliertes Urethancopolymer (engl.: hydrophobically modified ethoxylated urethane copolymer)
IR	Infrarot
lat.	Latein
LSPR	lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (engl.: localized surface plasmon resonance)

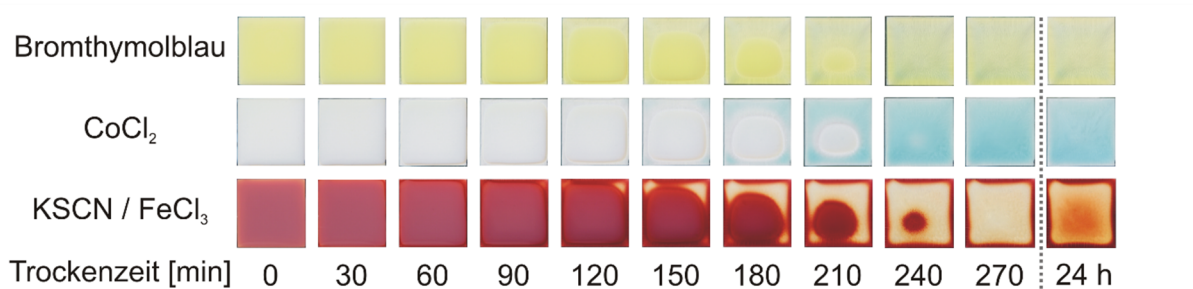
LTE	lokales thermodynamisches Gleichgewicht (engl.: local thermodynamic equilibrium)
Lutensol	LUTENSOL AT50
MeNPs	Metallnanopartikel
MFT	Mindestfilmbildetemperatur
MMA	Methylmethacrylat
NIR	nahes Infrarot
NPs	Nanopartikel
PAA	Polyacrylsäure (engl.: Polyacrylic acid)
PBA	Polybutylacrylat
PDAAM	Polydiacetoneacrylamid
pH	Gewicht des Wasserstoffs (lat.: pondus hydrogenii)
PMMA	Polymethylmethacrylat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s.c.	Feststoffgehalt (engl.: solids content)
SDS	Natriumdodecylsulfat (engl.:sodium dodecyl sulfate)
SERS	oberflächenverstärkte Raman-Streuung (engl.: surface-enhanced Raman scattering)
Tafigel	Tafigel Pur60
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
vis	sichtbar (engl.: visible)
VOCs	flüchtige organische Verbindungen (engl.: volatile organic compounds)
wt %	Gewichtsprozent (engl.: weight percent)
z-Position	vertikale Position

9.4 Ergänzende Abbildungen

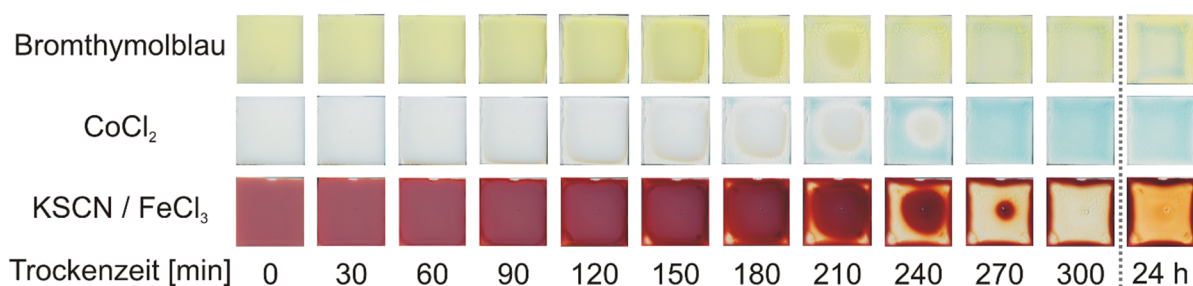
In diesem Kapitel sind Abbildungen zum Vergleich gezeigt, die im Fließtext des Hauptteils erwähnt wurden. Für den Zusammenhang im Fließtext waren sie nicht von Bedeutung, aber auf die in ihnen erhaltenen Ergebnisse wurde Bezug genommen.



Abbildungung 78: Abgleichstreifen Universalindikator (siehe Kapitel 4.4.1.1).



Abbildungung 79: Trocknung einer Polymerdispersion ($T_g = 20\text{ °C}$, Lutensol) mit verschiedenen farbigen Substanzen. Kantenlänge Probe = 30 mm (siehe Kapitel 4.4.1.1).



Abbildungung 80: Trocknung einer Polymerdispersion ($T_g = -10\text{ °C}$, Lutensol) mit verschiedenen farbigen Substanzen. Kantenlänge Probe = 30 mm (siehe Kapitel 4.4.1.1).

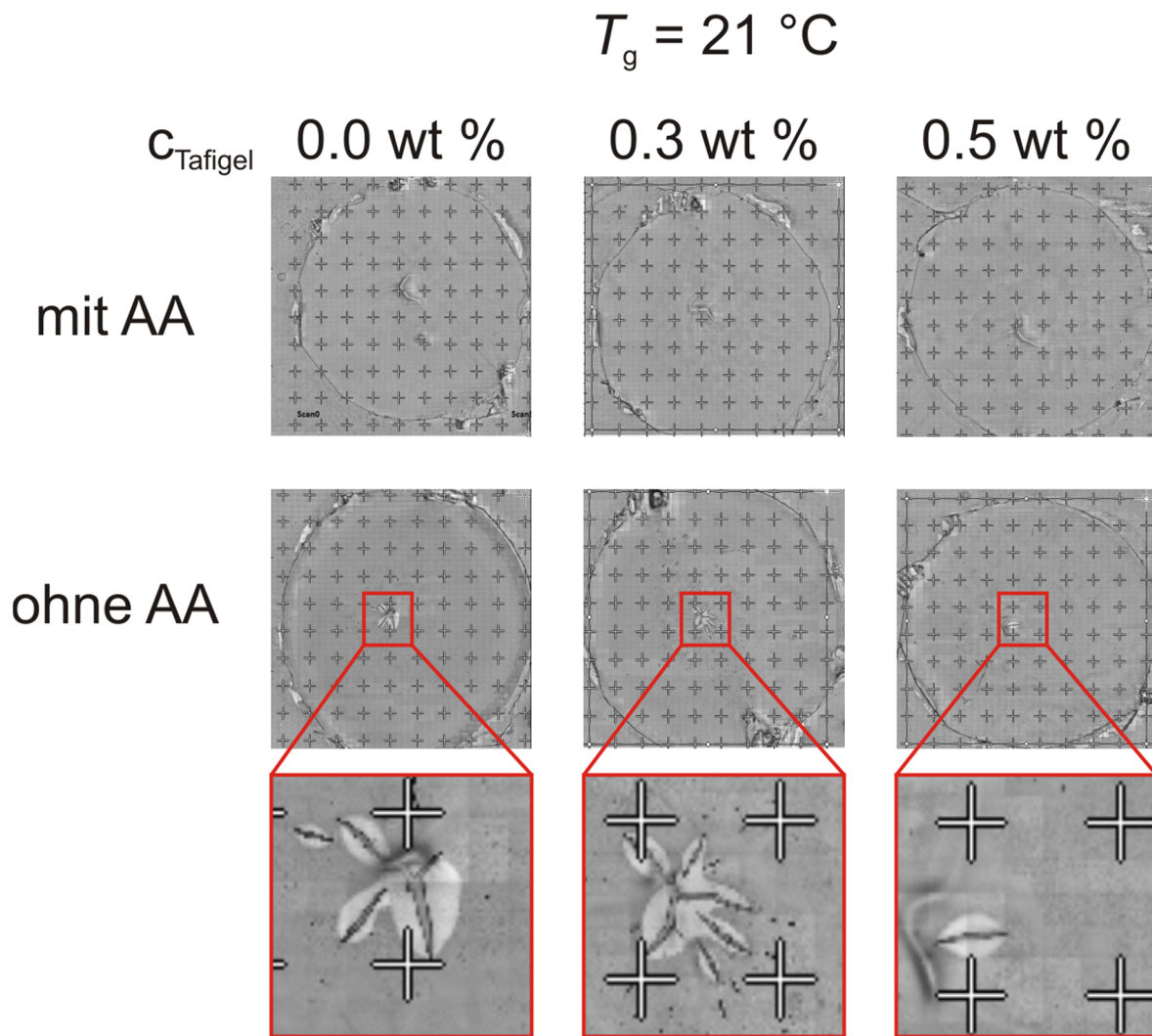


Abbildung 81: Aufnahme der Probe vor dem Raman Mapping mit $T_g = 21\text{ °C}$, $c_{\text{Tafigel}} = 0.0, 0.3$, und 0.5 wt \% , $H = 80\text{ }\mu\text{m}$ und $A = 1.13\text{ cm}^2$. Unkontrollierte Trocknungsbedingungen mit $T_T = 22.0\text{ °C}$, $rF = 44\text{ \%}$, mit AA (oben) und ohne AA (unten) (siehe Kapitel 4.4.2.4).

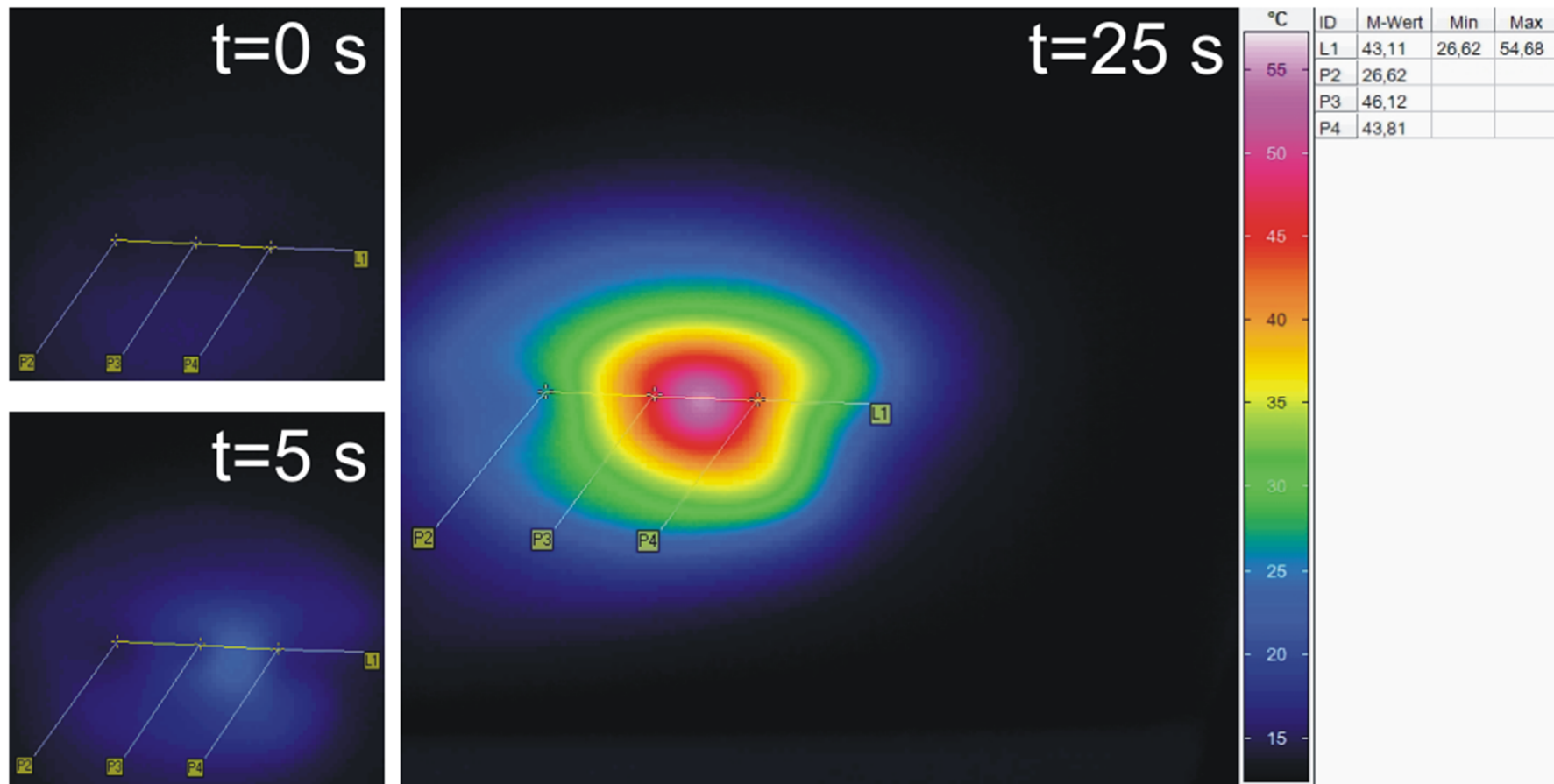


Abbildung 82: Temperaturbestimmung mit Hilfe einer Wärmebildkamera einer Polymerdispersion unter dem Disc-Jet-Plasma nach [112]. © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

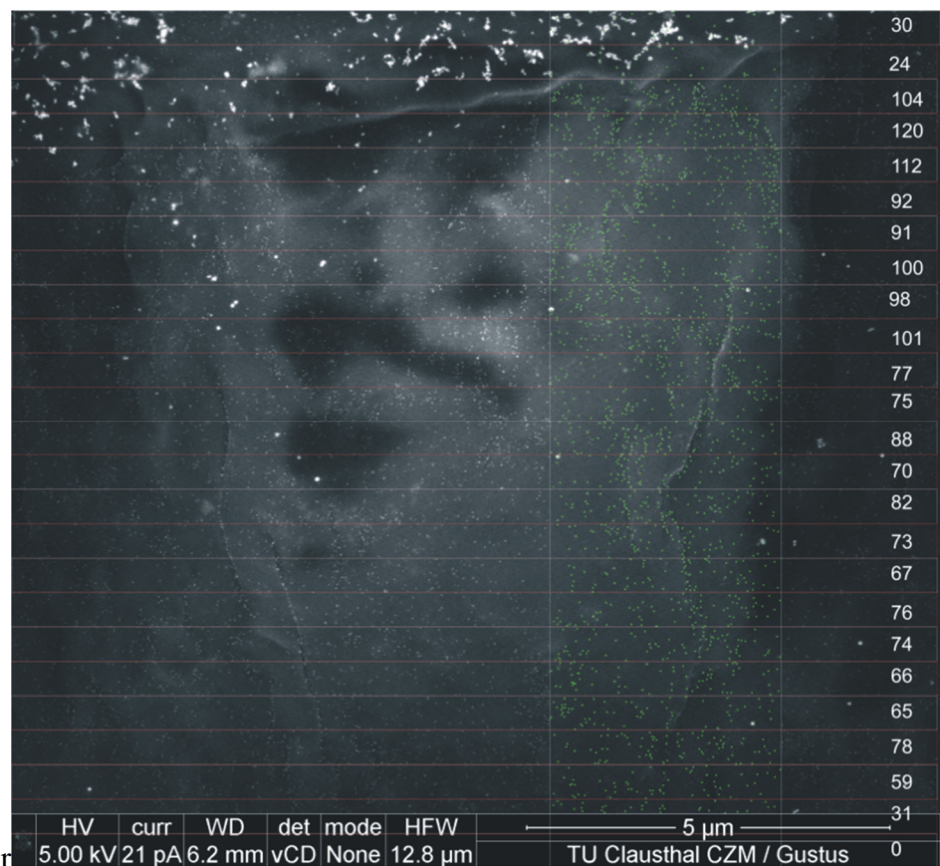
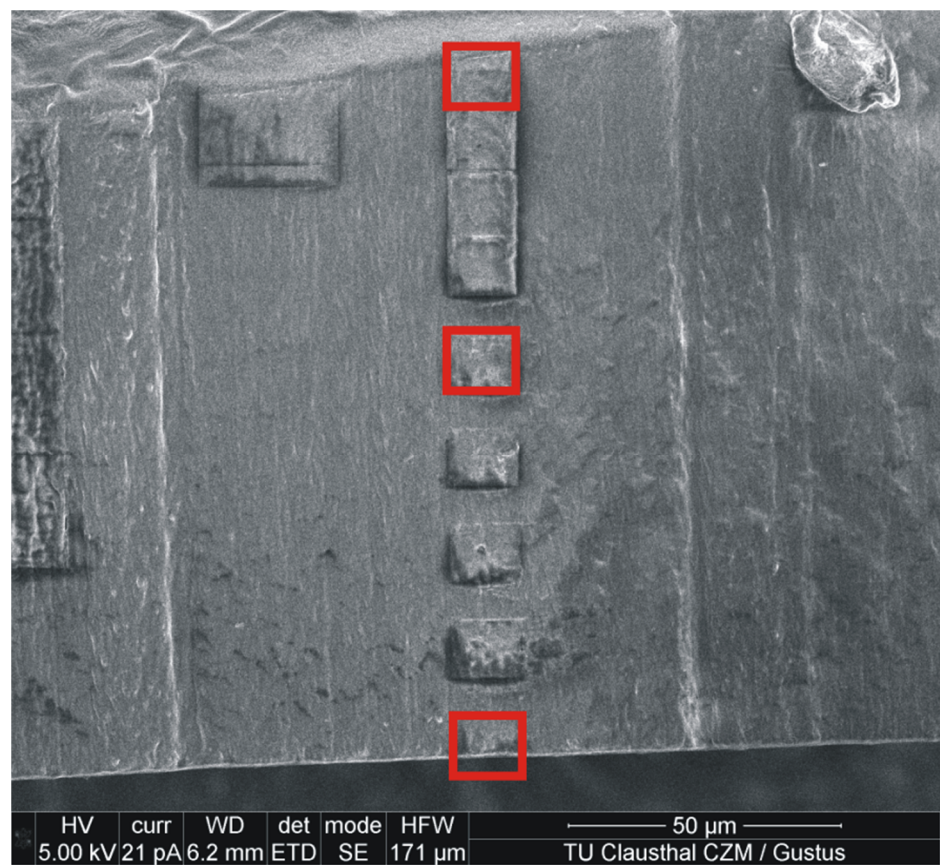


Abbildung 83: REM-Aufnahmen für Abbildung 71. Rote Quadrate: Positionen der drei Aufnahmen nach [112]
© IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

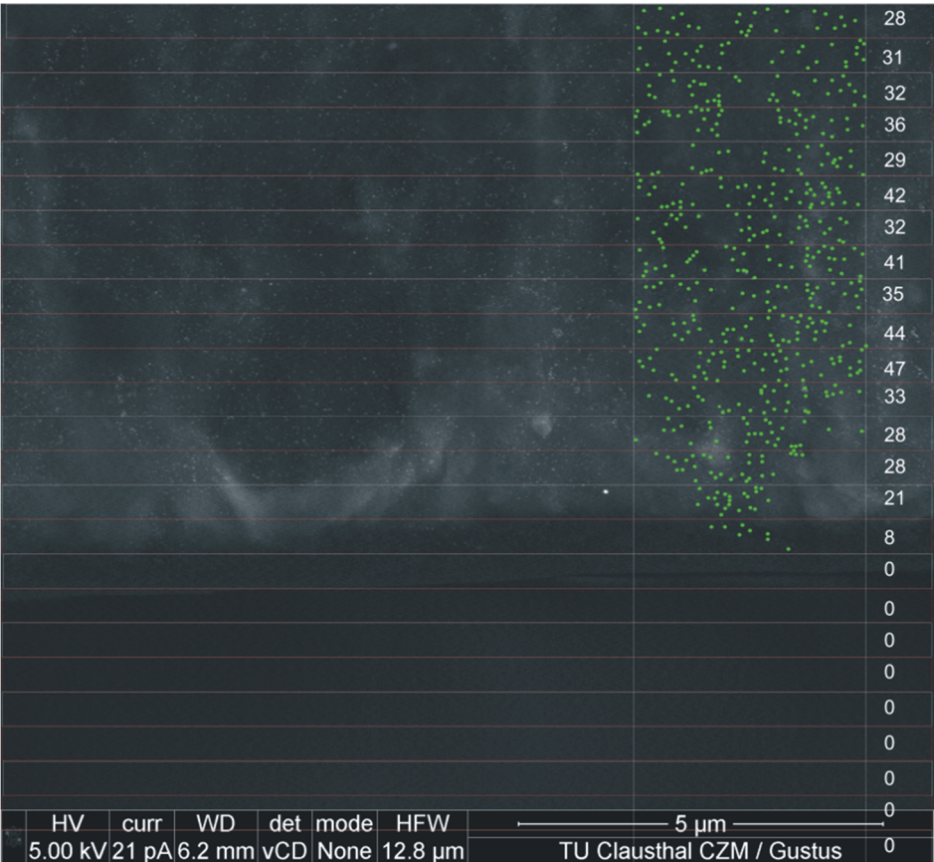
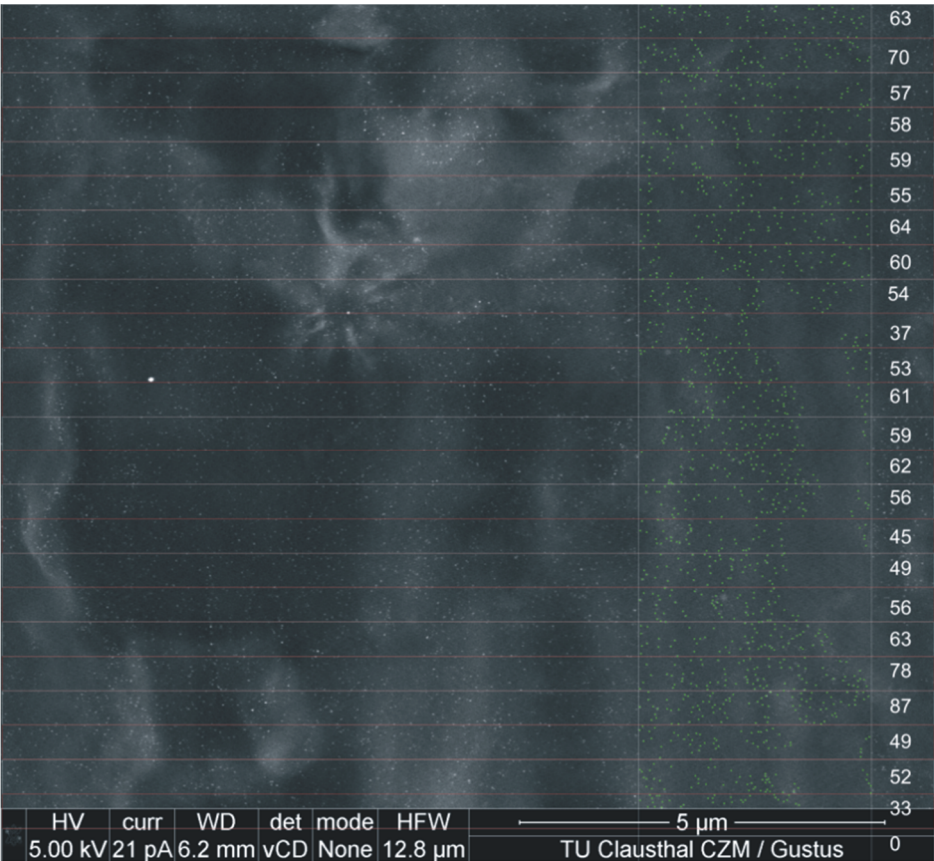


Abbildung 84: REM-Aufnahmen für Abbildung 71 nach [112]. © IOP Publishing. Reproduced with permission.

All rights reserved.

9.5 Liste der Veröffentlichungen und Präsentationen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde folgende Publikation veröffentlicht:

- H. Römermann, A. Müller, K. Bomhardt, O. Höfft, M. Bellmann, W. Viöl, D. Johannsmann, Formation of Metal (nano-)Particles in Drying Latex Films by Means of a Reducing Plasma: a Route to auto-stratification, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018, 51, 215205.
DOI: 10.1088/1361-6463/aabf2c

Weitere Publikationen

- K. Pohl, R. König, H. Römermann, M. Schulz, D. Johannsmann, Coarsening of the Pore Network in Drying Latex Films upon Interparticle Aggregation, *Langmuir*, **2014**, 30, 3984.
DOI: 10.1080/1539445X.2015.1039650
- M. Schulz, H. Römermann, K. Pohl, C. Chindawong, D. Johannsmann, Latex Films with In-Plane Composition Gradients Caused by Lateral Drying, *Soft Materials*, **2015**, 13, 138.
DOI: 10.1021/la501354k

Vorträge und Posterpräsentationen

08 / 2018	Vortrag	Seminar: Plasma-Oberflächen-Behandlungen und -Beschichtungen	Braunschweig
07 / 2018	Vortrag	CZM Absolvententag	TU Clausthal
11 / 2017	Vortrag	European Coating Symposium	Fribourg, Schweiz
05 / 2017	Vortrag	Kolloquium Oberflächentechnik und -funktionalisierung	TU Clausthal
03 / 2017	Poster	DPG-Frühjahrstagung	Dresden
02 / 2017	Poster	Niedersächsisches Symposium Materialtechnik	TU Clausthal
09 / 2016	Poster	Summer School, Self-Assembly in Soft Matter and Biosystems	Bad Honnef
02 / 2016	Poster mit Kurzvortrag	Makromolekulares Kolloquium	Freiburg im Breisgau
09 / 2015	Poster	European Coating Symposium	Eindhoven, Niederlande
07 / 2015	Vortrag	Kolloquium Oberflächentechnik und -funktionalisierung	TU Clausthal
07 / 2015	Vortrag	GDCh-Kolloquium	TU Clausthal

